



**Rute Ribeiro da Silva**

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

# **Desenvolvimento de soluções para aproveitamento de subproduto da produção de Biodiesel e outras matérias-primas com acidez livre**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutor Renato Carvalho, Responsável do Departamento de  
Desenvolvimento Tecnológico, IBEROL

Co-orientador: Mário Eusébio, Professor Auxiliar, FCT/UNL

Júri:

Presidente:	Doutor Pedro Simões, Professor Auxiliar, FCT/UNL
Arguente:	Engº. Pedro Saraiva, CEO/COO, IBEROL
Vogal:	Engº. Pedro Saraiva, CEO/COO, IBEROL



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Março, 2015**



**Rute Ribeiro da Silva**

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

# **Desenvolvimento de soluções para aproveitamento de subproduto da produção de Biodiesel e outras matérias-primas com acidez livre**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutor Renato Carvalho, Responsável do Departamento de  
Desenvolvimento Tecnológico, IBEROL

Co-orientador: Mário Eusébio, Professor Auxiliar, FCT/UNL

Júri:

Presidente:	Doutor Pedro Simões, Professor Auxiliar, FCT/UNL
Arguente:	Engº. Pedro Saraiva, CEO/COO, IBEROL
Vogal:	Engº. Pedro Saraiva, CEO/COO, IBEROL

**Desenvolvimento de soluções para aproveitamento de subproduto da produção de Biodiesel e outras matérias-primas com acidez livre**

Copyright © Rute Ribeiro da Silva, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

## Agradecimentos

A elaboração deste trabalho, pela exigência e dedicação que exige, não teria sido bem-sucedida sem a preciosa ajuda de algumas pessoas que, por todo o apoio demonstrado merecem ser citadas. Assim, gostaria de agradecer:

Ao Doutor Renato Henriques de Carvalho, meu orientador na IBEROL, pela possibilidade de realização deste estágio, pelos conhecimentos transmitidos e por toda a ajuda e disponibilidade demonstradas, tanto no esclarecimento de dúvidas como na escrita da dissertação.

Ao Professor Mário Eusébio, meu orientador da FCT, pela atenção com que seguiu o meu trabalho na IBEROL e por todos os esclarecimentos de dúvidas e aconselhamento prestado.

A todos os colaboradores da IBEROL, pela partilha de experiências, pela simpatia e pela disponibilidade demonstrada em responder a todas as minhas questões relativamente ao processo.

Ao Diogo Salvado por toda a compreensão e pela motivação e carinho demonstrado ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos, pela preocupação, pelas palavras de incentivo e pela amizade que demonstraram no decorrer dos seis meses de estágio.

À minha família, pelo apoio incondicional, sem o qual esta meta não teria sido alcançada.

## Resumo

A presente dissertação tem como objectivo o estudo de soluções para o aproveitamento de um subproduto com elevado teor em ácidos gordos livres (FFA) produzido na Unidade de Produção de Biodiesel da IBEROL, bem como a incorporação de matérias-primas alternativas de segunda geração.

Para tal, foi elaborado um estudo de viabilidade económica assente em 5 propostas, solicitadas a 5 fornecedores, correspondendo cada uma delas a uma diferente tecnologia de pré-tratamento de matérias-primas com elevada acidez (A a E). Estabeleceram-se, previamente, critérios técnicos e económicos que permitiram avaliar as propostas e efectuar a sua hierarquização. Em seguida, foi realizada uma análise de sensibilidade a alguns parâmetros da qual resultaram 23 cenários, que se revelaram pouco influentes para a selecção do pré-tratamento, devido aos resultados negativos que apresentaram. Como tal, passou-se à análise de cenários estratégicos, da qual se concluiu que a instalação de um pré-tratamento só compensa para valores de incorporação de MPRs elevados.

Com base na avaliação dos diferentes cenários acima mencionados, foi possível afirmar que as tecnologias C e D são as que apresentariam melhores resultados em termos económicos para a empresa. Contudo, devido à proximidade dos valores de VAL e *Payback time* obtidos em ambos os casos, é importante salvaguardar que existem grandes diferenças entre as duas tecnologias, no que toca às condições operatórias. Assim, pelos critérios técnicos, conclui-se que a redução do elevado teor de ácidos gordos livres presentes em matérias-primas como as gorduras animais e os óleos vegetais usados pode ser eficientemente levada a cabo pela tecnologia D, sem limitações no que diz respeito à acidez à entrada do processo, como as que se verificam na tecnologia C.

Foi também estudada, a possibilidade de um *revamping* à Unidade de Neutralização e Desgomagem química da IBEROL para um aumento de capacidade de produção de óleo neutro. Após a realização de várias experiências, concluiu-se que seriam necessárias algumas alterações à unidade actual, executáveis com um baixo investimento, nomeadamente, uma intervenção para aumento do número de placas dos permutadores. Para as condições habituais (acidez e incorporação) de operação da neutralização e desgomagem química, prevê-se um aumento de capacidade de, aproximadamente, 11%.

**Palavras-chave:** ácidos gordos livres, óleos alimentares usados, matérias-primas residuais, óleo neutro, *revamping*, investimento.



## Abstract

The purpose of this dissertation is to study different solutions in order to make use of a by-product with a high content of free fatty acids (FFA) produced at IBEROL's production plant, as well as to integrate second generation alternative raw-materials.

To do so, an economic viability study was conducted considering 5 proposals, requested to 5 suppliers, each one of them corresponding to a different pretreatment technology of raw-materials with high acidic content (A and E). Economical and technical parameters were previously established which allowed to evaluate and grade the proposals. Thereafter, a sensitivity analysis to some of the parameters was conducted, resulting in 23 scenarios which were found to have little influence on the selection of the pretreatment due to the negative results obtained. Consequently, after analyzing strategic scenarios, it was concluded that the placement of a pretreatment would only be justifiable to high values of residual raw-materials.

Regarding the evaluation of the previously mentioned scenarios, it is possible to assure that the technologies C and D are the ones with best economic results to the company. However, due to the nearness of the PV (Present Value) and Payback time values obtained in both cases, it is important not to forget that there are substantial differences between these two technologies. Thus, according to the technical parameters, it is concluded that the reduction of the high content in free fatty acids in the raw-materials, such as animal fat and used vegetable oils, can be efficiently carried out by the technology D, without the technology C limitations regarding acidity at the beginning of the process.

The possibility of revamping the IBEROL's chemical degumming and neutralization unit was also taken into account, in order to increase the production capacity of neutral oil. After conducting several experiments it was determined that some modifications to the present unit, which would require a small investment, such as increasing the number of heat exchangers plates, would be necessary. To the degumming and neutralization procedure regular conditions is predicted a capacity increase of about 11%.

**Keywords:** free fatty acids, used cooking oils, residual raw-materials, neutral oil, revamping, investment.

## Índice

<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>IV</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>V</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VII</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>10</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>11</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>12</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
1.1 ENQUADRAMENTO LEGAL E MOTIVAÇÃO.....	13
1.2 A EMPRESA .....	20
1.2.1 <i>Processo de produção de Biodiesel</i> .....	21
<b>2. BIODIESEL E PROPRIEDADES .....</b>	<b>25</b>
2.1 PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS .....	28
<b>3. MATÉRIAS-PRIMAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL .....</b>	<b>35</b>
3.1 MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS .....	36
<b>4. TÉCNICAS DE PRÉ-TRATAMENTO DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....</b>	<b>43</b>
4.1 ESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA.....	44
4.2 CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS .....	44
4.3 NEUTRALIZAÇÃO FÍSICA (DESODORIZAÇÃO).....	45
4.4 NEUTRALIZAÇÃO E DESGOMAGEM.....	46
4.5 NEUTRALIZAÇÃO ALCOÓLICA (GLICERÓLISE).....	47
4.6 ESTERIFICAÇÃO ÁCIDA.....	49
4.7 TRATAMENTOS ADICIONAIS DAS MATÉRIAS-PRIMAS E PRODUTO ACABADO .....	57
<b>5. ESTUDOS DE AUMENTO DE CAPACIDADE DA UNIDADE DE NEUTRALIZAÇÃO E DESGOMAGEM .....</b>	<b>60</b>
5.1 <i>FULL REVAMPING</i> DA NEUTRALIZAÇÃO E DESGOMAGEM .....	60
5.2 EXPERIÊNCIAS DE NEUTRALIZAÇÃO E DESGOMAGEM NA UNIDADE FABRIL.....	60
<b>6. METODOLOGIA DE ANÁLISE DE PROPOSTAS .....</b>	<b>62</b>
6.1 PRESSUPOSTOS DO CENÁRIO BASE .....	62
6.2 PRESSUPOSTOS ASSUMIDOS PARA O CÁLCULO DOS CUSTOS FIXOS E CUSTOS VARIÁVEIS.....	63
6.3 CENÁRIOS COM MAIOR INCORPORAÇÃO DE MPRS .....	65
6.4 ANÁLISE ECONÓMICA DAS PROPOSTAS .....	65
6.5 AVALIAÇÃO DO INVESTIMENTO .....	67



6.6	ANÁLISE DE SENSIBILIDADE .....	71
6.7	HIERARQUIZAÇÃO DE PROPOSTAS.....	72
<b>7.</b>	<b>ANÁLISE DE RESULTADOS.....</b>	<b>73</b>
<b>8.</b>	<b>TRABALHO FUTURO .....</b>	<b>78</b>
<b>9.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>79</b>

## Índice de Figuras

Figura 1.1 – Produção mundial de biocombustíveis de 2006 a 2013, em kt <sup>[1]</sup> .....	13
Figura 1.2 - Produção e consumo de biodiesel por regiões (Adaptado de <i>Global Biofuels Outlook</i> , Março 2011) <sup>[3]</sup> .....	14
Figura 1.3 - Produção e incorporação (em kt) de biodiesel em Portugal, desde 2006 até 2014 (Adaptado de “Renováveis”, DGEG, Julho 2014) <sup>[6]</sup> .....	15
Figura 1.4 - Diagrama esquemático simplificado do processo de produção de biodiesel da IBEROL, desde a recepção da semente.....	24
Figura 2.1 – Reacção de transesterificação <sup>[18]</sup> .....	26
Figura 2.2 – Reacção de saponificação <sup>[18]</sup> .....	26
Figura 2.3 – Reacção de hidrólise de um éster metílico <sup>[18]</sup> .....	27
Figura 3.1 – Matérias-primas usadas na produção de biodiesel na Europa, em 2014 <sup>[38]</sup> .....	41
Figura 4.1 – Esquema típico de um processo de neutralização física <sup>[42]</sup> .....	45
Figura 4.2 – Esquema da etapa de neutralização e desgomagem da IBEROL .....	46
Figura 4.3 - Reacção da Glicerólise <sup>[49]</sup> .....	47
Figura 4.4 – Esquema típico da reacção de neutralização alcoólica <sup>[50]</sup> .....	48
Figura 4.5 – Reacção genérica de esterificação.....	49
Figura 4.6 – Esquema típico de uma esterificação ácida homogénea. ....	50
Figura 4.7 – Representação esquemática de um processo de remoção de FFA com catalisador líquido não corrosivo <sup>[52]</sup> .....	51
Figura 4.8 – Esquema das etapas de um processo de esterificação heterogéneo <sup>[57]</sup> .....	54
Figura 6.1 - Representação gráfica da relação entre o VAL e a TIR. (Adaptado de <a href="http://www.iapmei.pt">www.iapmei.pt</a> ) <sup>[66]</sup> .....	69
Figura 6.2 - Análise dos critérios técnicos para as propostas de A a E.....	72
Figura 7.1 - Resultados da análise de sensibilidade para os cenários C1 a C23. ....	74
Figura 7.2– Representação do VAL em função da percentagem de incorporação de MPRs, para as propostas de A a E.....	75
Figura 7.3 - Representação da margem em função da percentagem de incorporação de MPRs, para as propostas de A a E.....	75
Figura 7.4 - Representação do VAL e do <i>Payback time</i> para o Cenário 2 (2A e 2B).....	76

## Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Quantidade de Títulos de Biocombustível atribuídos em função do tipo de matéria-prima utilizada para produção dos mesmos, segundo o <i>Decreto-Lei nº 117/2010, de 25 de Outubro</i> <sup>[10]</sup> .....	17
Tabela 2.1 – Exemplo da composição em ácidos gordos de óleos vegetais e gorduras animais <sup>[19]</sup> .....	25
Tabela 2.2 – Especificações do Biodiesel de acordo com a norma NP EN 14214:2014 <sup>[23]</sup> .....	34
Tabela 3.1 – Composição genérica de óleos vegetais <sup>[26]</sup> .....	36
Tabela 3.2 – Propriedades físicas do biodiesel produzido por diferentes matérias-primas <sup>[30,31]</sup> .....	37
Tabela 3.3 – Parâmetros de qualidade genéricos dos óleos alimentares usados. ....	39
Tabela 3.4 - Características das matérias-primas para produção de biodiesel <sup>[40]</sup> .....	42
Tabela 4.1 – Parâmetros à entrada da transesterificação <sup>[42]</sup> .....	43
Tabela 4.2 – Vantagens e desvantagens das tecnologias usadas como pré-tratamento na produção de biodiesel. ....	55
Tabela 6.1 – Pressupostos assumidos para a determinação da avaliação do investimento. ....	66
Tabela 6.2 - Cenários considerados na análise de sensibilidade (C1 a C23). ....	71

## Lista de Abreviaturas

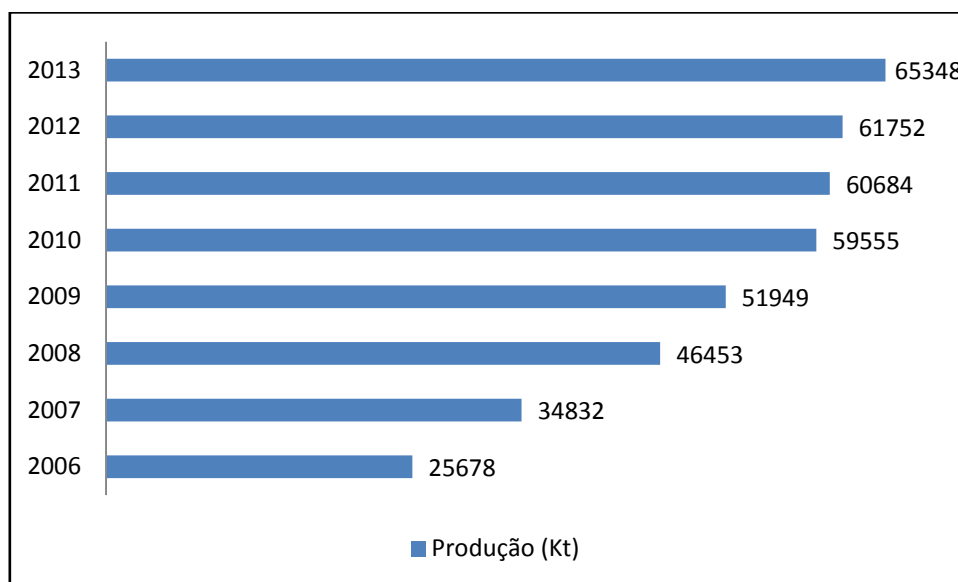
<b>CAPEX</b>	<i>Capital Expenditure</i>
<b>CFPP</b>	<i>Cold Filter Plugging Point</i>
<b>CP</b>	<i>Cloud Point</i>
<b>CVIs</b>	Custos Variáveis Industriais
<b>EBIT</b>	<i>Earnings Before Interest and Taxes</i>
<b>ECS</b>	Entidade Coordenadora do Cumprimento dos Critérios de Sustentabilidade
<b>ETAR</b>	Estação de Tratamento de Águas Residuais
<b>FAME</b>	<i>Fatty Acid Methyl Esters</i>
<b>FFA</b>	<i>Free Fatty Acids</i> (Ácidos gordos livres)
<b>IAPMEI</b>	Instituto de Apoio às Pequenas e Médias Empresas e à Inovação
<b>INE</b>	Instituto Nacional de Estatística
<b>Kt</b>	Quilotonelada
<b>LNEG</b>	Laboratório Nacional de Energia e Geologia
<b>MPRs</b>	Matérias-Primas Residuais
<b>NC</b>	Número de Cetano
<b>OAU</b>	Óleos Alimentares Usados
<b>OV</b>	Óleo Vegetal
<b>TdB</b>	Títulos de Biocombustíveis
<b>TIR</b>	Taxa Interna de Rendibilidade
<b>Tep</b>	Tonelada equivalente de petróleo
<b>tpd</b>	Toneladas por dia
<b>UPB</b>	Unidade de Produção de Biodiesel
<b>UCOs</b>	<i>Used Cooking Oils</i>
<b>UCOMEs</b>	<i>UCO Methyl Esters</i>
<b>VAL</b>	Valor Actual Líquido

# 1. Introdução

## 1.1 Enquadramento legal e Motivação

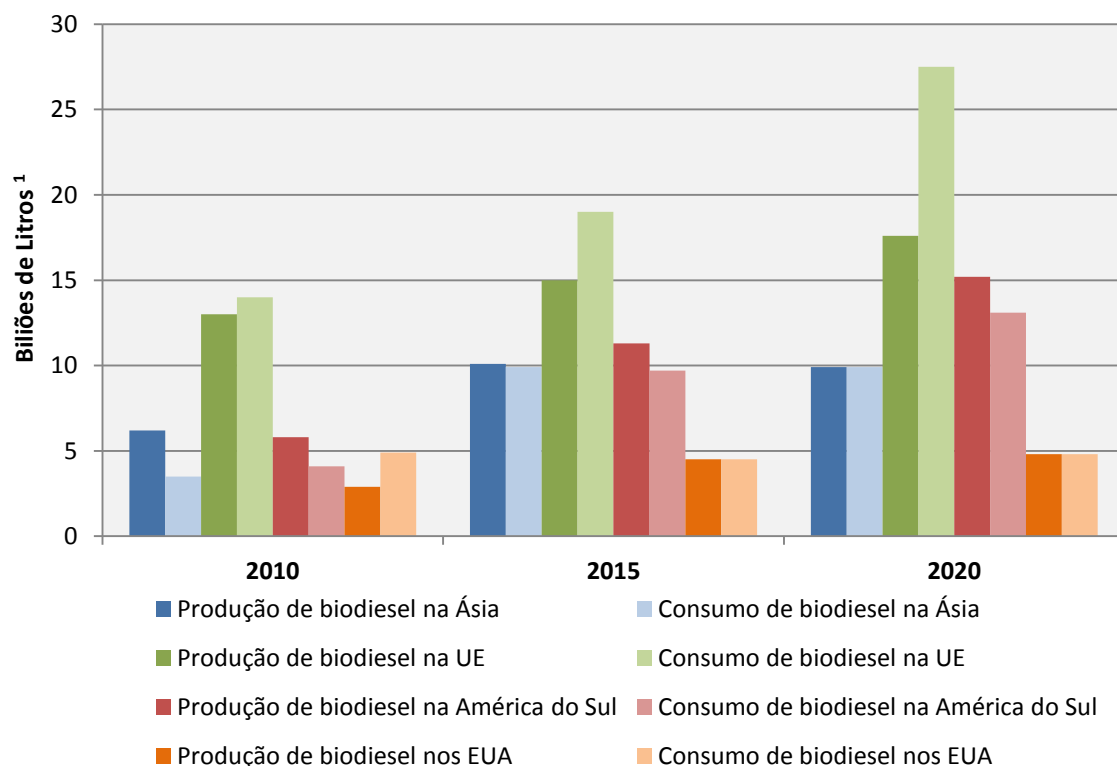
A procura dos biocombustíveis como fonte de energia alternativa tem vindo a crescer rapidamente, nos últimos anos, devido à crescente consciencialização da sociedade para os problemas ambientais levantados pelo consumo abusivo de combustíveis fósseis. Além das preocupações ambientais, a escassez de reservas dos combustíveis fósseis, o crescente aumento dos preços do petróleo e mudanças nas políticas bioenergéticas governamentais são outros dos principais factores que têm vindo a impulsionar a produção e o consumo de biocombustíveis, de entre os quais se encontra o biodiesel.

A produção mundial de biocombustíveis atingiu cerca de 65 milhões de toneladas, em 2013, o que revela um crescimento de 6,1% em relação ao ano anterior (Figura 1.1) <sup>[1]</sup>. Ainda neste ano, destacaram-se como maiores produtores de biodiesel os Estados Unidos da América, o Brasil, a Alemanha, a Indonésia e a França perfazendo um total de 51,08% do volume de produção mundial <sup>[2]</sup>. O biodiesel representa, actualmente, mais de 20% da produção mundial de biocombustíveis. O mercado Norte e Sul Americano detém a produção de etanol enquanto o biodiesel é produzido, maioritariamente, na Europa <sup>[1]</sup>.



**Figura 1.1** – Produção mundial de biocombustíveis de 2006 a 2013, em kt <sup>[1]</sup>.

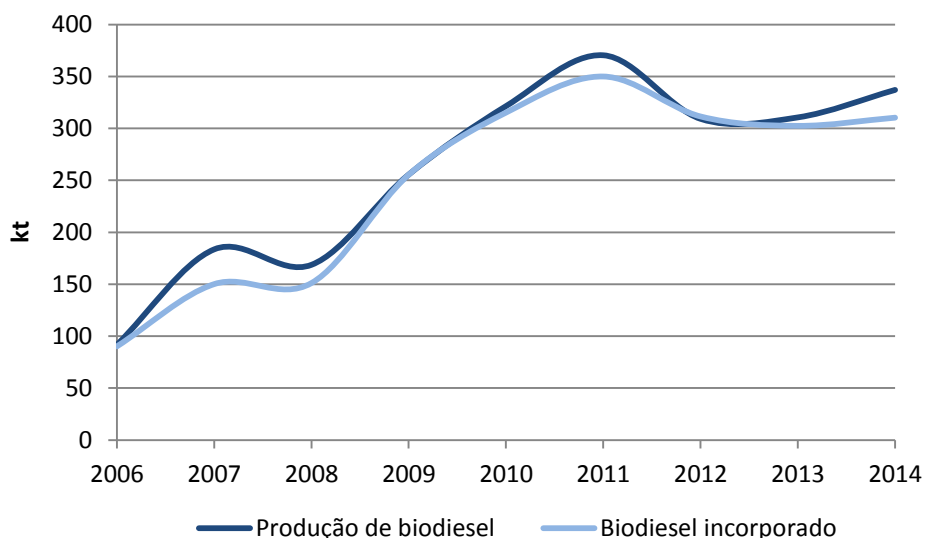
O consumo de biodiesel é dominado pela União Europeia (UE). Nos Estados Unidos da América (EUA) e na Ásia o consumo acompanha a produção e a previsão é de que este cenário se mantenha até 2020. Na América do Sul verifica-se um excesso de produção em relação ao consumo, pelo que a tendência é de crescimento da oferta em relação à procura (Figura 1.2).



**Figura 1.2** - Produção e consumo de biodiesel por regiões (Adaptado de *Global Biofuels Outlook*, Março 2011) <sup>[3]</sup>.

O mercado nacional de biodiesel apresenta uma capacidade de produção de, aproximadamente, 500 000 toneladas por ano destacando-se entre os maiores produtores a IBEROL, a Biovegetal, a Torrejana, a Prio Biocombustíveis e a Sovena <sup>[4]</sup>. O mercado português, à semelhança do Europeu, é dominado pelo gasóleo (29% do consumo é em gasolina e 62% em gasóleo <sup>[5]</sup>), havendo uma procura muito maior relativamente ao biodiesel em detrimento do bioetanol. No entanto, nos anos de 2011 a 2013 verificou-se uma quebra na produção e incorporação de biodiesel em Portugal, devido à quebra de consumo de gasóleo nesses anos, provocada pela crise económica que se fez sentir a nível mundial (Figura 1.3).

<sup>1</sup> Considera-se o sistema Americano, em que 10<sup>9</sup> é um bilhão.



**Figura 1.3** - Produção e incorporação (em kt) de biodiesel em Portugal, desde 2006 até 2014<sup>2</sup>  
(Adaptado de “Renováveis”, DGEG, Julho 2014) <sup>[6]</sup>.

Em Portugal, a produção e incorporação de biodiesel no gasóleo teve início em 2006, com o enquadramento do **Decreto-Lei nº 62/2006** de 21 de Março <sup>[6]</sup>, que transpõe para a ordem jurídica nacional a **Directiva 2003/30/CE**, definindo uma meta indicativa de incorporação de biocombustíveis, em substituição da gasolina e do gasóleo nos transportes, de 5,75% (em teor energético), até 2010 <sup>[7,8]</sup>. Esta estratégia veio a ser alterada, mais tarde, pelo **Decreto-Lei nº 49/2009**, de 26 de Fevereiro, com a fixação de quotas mínimas obrigatórias de incorporação de biocombustíveis no gasóleo de 6% para 2009 e de 10% para 2010, em volume, condicionadas à alteração da norma EN 590 aplicável ao gasóleo rodoviário <sup>[8]</sup>.

A **Directiva 2009/28/CE**, de 23 de Abril, à luz das posições tomadas pelo Parlamento Europeu estabelece os objectivos globais nacionais obrigatórios e medidas para a promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis. Estes objectivos deverão ser coerentes com uma quota de 20% de energia proveniente de fontes renováveis e uma quota de 10% de energia proveniente de fontes renováveis no sector dos transportes no consumo energético, a atingir até 2020. No contexto da Directiva citada estabelece-se ainda que deverão ser tomadas medidas apropriadas, incluindo a promoção de critérios de sustentabilidade para os biocombustíveis e o desenvolvimento de biocombustíveis de segunda e terceira geração <sup>[7-9]</sup>.

---

<sup>2</sup> Valores previstos para o primeiro semestre de 2014.

No âmbito da aposta nas energias renováveis, os biocombustíveis utilizados para efeitos de cumprimento dos objectivos estabelecidos deverão, portanto, cumprir critérios de sustentabilidade <sup>[9]</sup>. Portugal definiu, assim, critérios de sustentabilidade, cujo cumprimento permite a elegibilidade para apoio financeiro ao consumo/produção de biocombustíveis. De entre vários critérios, os biocombustíveis são sustentáveis quando a redução mínima de emissões de gases com efeito de estufa resultantes da sua utilização, em comparação com o combustível que visam substituir, corresponda a 35% até 2017 e 50% a partir desse ano <sup>[9]</sup>. O objectivo maior da regulamentação do sector dos biocombustíveis é contribuir para alcançar a meta de 31% do consumo final de energia com origem renovável em 2020, reduzindo assim a dependência energética externa em relação aos produtos petrolíferos.

Ainda dentro das políticas nacionais para a promoção do uso de biocombustíveis no sector dos transportes terrestres foi criada legislação que estabelece a obrigatoriedade dos incorporadores (entidades que incorporem combustíveis no mercado para consumo final no sector dos transportes terrestres) incluírem uma percentagem crescente de biocombustíveis nos combustíveis vendidos, com o objectivo de atingir, de forma gradual, a meta europeia de incorporação de 10% de fontes de energia renovável até ao ano de 2020 no consumo final de energia no sector dos transportes. Já as normas específicas para o gasóleo (EN 590) só permitem actualmente um máximo de 7% v/v de incorporação de biodiesel no gasóleo dos transportes terrestres, verificando-se até ao final de 2014 uma introdução de 6,75%, limitada por este efeito.

Segundo o artigo 11.º do **Decreto-Lei n.º 117/2010**, que transpõe a Directiva anterior no que diz respeito aos biocombustíveis, estabelece-se que a percentagem de incorporação obrigatória de biocombustíveis, entre 2011 e 2020, será a seguinte: 5% (entre 2011 e 2012), 5,5% (entre 2013 e 2014), 7,5% (entre 2015 e 2016), 9% (entre 2017 e 2018) e 10% (entre 2019 e 2020) <sup>[8,10,11]</sup>.

Para a verificação das metas de incorporação criou-se um sistema de emissão de títulos de biocombustíveis (TdB), válidos por 2 anos, atribuindo-se uma valorização adicional aos biocombustíveis produzidos a partir de resíduos e detritos, bem como os que sejam produzidos a partir de matérias endógenas, de forma a privilegiar o valor acrescentado nacional (Tabela 1.1). Este sistema permite que os produtores recebam um TdB por cada tonelada equivalente de petróleo (Tep) de biocombustível produzido de forma sustentável de acordo com o referido DL n.º 117/2010 <sup>[10,12]</sup>, estando também prevista a possibilidade de obter os TdB necessários através da incorporação de biocombustíveis ou adquirir esses títulos a agentes que os tenham em excesso <sup>[10]</sup>. O mesmo DL n.º 117/2010, atribui ao Laboratório Nacional de Energia e

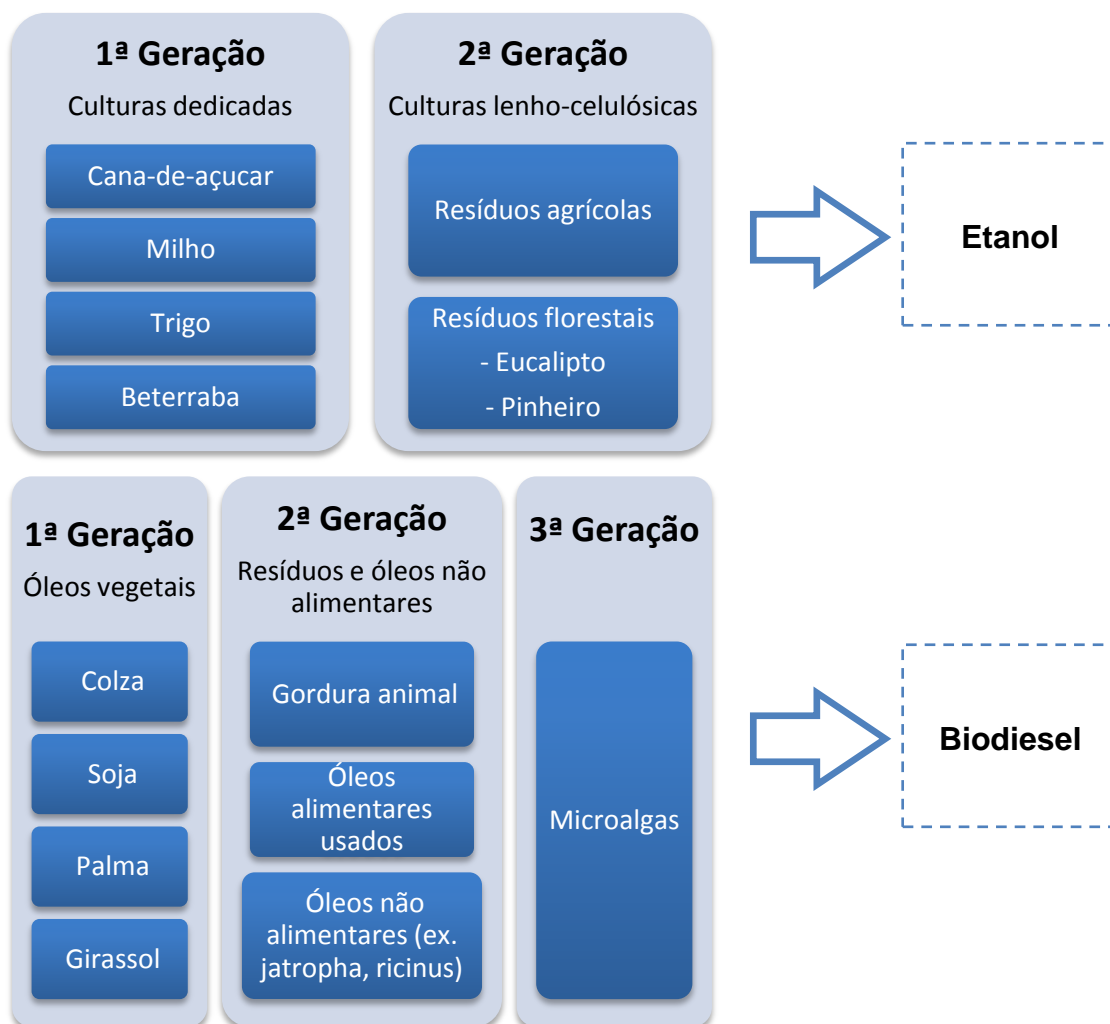


Geologia (LNEG) a função de Entidade Coordenadora do Cumprimento dos Critérios de Sustentabilidade (ECS)<sup>[12]</sup>.

**Tabela 1.1** – Quantidade de Títulos de Biocombustível atribuídos em função do tipo de matéria-prima utilizada para produção dos mesmos, segundo o *Decreto-Lei nº 117/2010, de 25 de Outubro*<sup>[10]</sup>.

Matéria-prima	Nº de TdBs por Tep incorporado
Resíduo	2
Celulósica não alimentar	2
Lenho-celulósica	2
Endógena não alimentar	1,3
Endógena	1,1

Em termos gerais, os diversos tipos de matérias-primas potenciais para a produção de biocombustíveis podem ser categorizados de acordo com a divisão<sup>[13]</sup>:



De acordo com o tipo de matérias-primas que estão na base da produção dos biocombustíveis tem-se a seguinte classificação:

Os **biocombustíveis de primeira geração** são aqueles que são produzidos a partir das culturas de açúcar e de amido que são convertidos em etanol (conversão biológica através de fermentação) e das culturas que contêm óleo, como a colza, a soja ou o girassol, que é aproveitado para produzir biodiesel (conversão química) <sup>[14, 15]</sup> e entram em concorrência com culturas alimentares.

Os **biocombustíveis de segunda geração**, ao contrário dos anteriores, não são produzidos a partir de matérias-primas susceptíveis de serem destinadas à alimentação. Trata-se de biocombustíveis que têm origem na celulose e outras fibras vegetais presentes na madeira, resíduos agrícolas e florestais que podem ser convertidos por duas vias: a primeira sendo a conversão lenho-celulósica em etanol por via bioquímica, e a segunda a conversão da biomassa em combustíveis por via termoquímica <sup>[16]</sup>. Este tipo de biocombustíveis não concorre directamente com o sector alimentar, mas poderá competir indirectamente por via da utilização de solos e recursos hídricos que, de outro modo, poderiam ser orientados para a produção de géneros alimentícios. Deste grupo, fazem também parte os resíduos de gordura animal e óleos alimentares usados (OAU).

Os **biocombustíveis de terceira geração**, por sua vez, são aqueles que são produzidos a partir de microrganismos, como por exemplo, as microalgas. Este tipo de biocombustíveis apresenta mais vantagens ambientais, pois pode ser produzido em ambiente aquático, evitando, assim, potenciais conflitos relativos ao uso dos solos <sup>[16]</sup>. No entanto, a disponibilidade de óleo de microalgas, actualmente, não é suficiente para tornar este processo economicamente viável a nível industrial.

Na sequência das preocupações ambientais acerca do uso de culturas alimentares para a produção de biocombustíveis foram introduzidas medidas para encorajar o uso de um leque mais diversificado de matérias-primas. O procedimento de revisão da *Directiva das Energia Renováveis* encontra-se, actualmente, em curso, tendo a Comissão Europeia apresentado propostas de alteração em que se vislumbra a intenção de limitar a contribuição dos biocombustíveis de primeira geração e aumentar as bonificações atribuídas aos biocombustíveis de segunda e terceira geração.

Em virtude da implementação das políticas europeias de incentivo à produção de biocombustíveis, mencionadas anteriormente, é espectável que a produção, e respectiva incorporação, de biodiesel a nível nacional aumente de forma a atingir as metas propostas. O estudo de novas soluções de fabrico ou de reaproveitamento de subprodutos do processo de produção do biodiesel são temas que suscitam um interesse cada vez maior junto da indústria deste sector, de forma a melhorar os seus índices de competitividade bem como os seus processos produtivos.

O tema desta dissertação surge da necessidade que a IBEROL tem de acompanhar as alterações legislativas, posicionando-se na linha da frente face aos seus concorrentes. Desta forma, os objectivos do presente estudo passam por aproveitar um subproduto da produção de biodiesel, aferir a possibilidade de um aumento de capacidade da neutralização e desgomagem da fábrica (objectivos internos) e incorporar matérias-primas de segunda geração (objectivos externos).

Torna-se, portanto, fundamental encontrar soluções para o aproveitamento de um subproduto rico em ácidos gordos livres ou FFA (*Free Fatty Acids*) proveniente da Unidade de Produção de Biodiesel (UPB). Para tal, serão analisados diferentes cenários, mediante as alterações necessárias à unidade de produção, que permitam incorporar esta e outras matérias-primas com elevada acidez tendo sempre como finalidade aumentar as margens do biodiesel, uma vez que é este o produto de maior valor comercial. Neste sentido, o trabalho teve início com a aquisição de fundamentos teóricos relativamente à temática em análise, através de uma revisão bibliográfica seguida de uma consulta de mercado para posterior solicitação de propostas e de uma análise económica para averiguar a viabilidade do projecto.

Foi também estudada, por elaboração de balanços (mássicos e energéticos) e testes *in situ*, a possibilidade de um *revamping* à Unidade de Neutralização e Desgomagem química da IBEROL para um aumento de capacidade de produção de óleo neutro, com vista a satisfazer as necessidades da transesterificação da IBEROL e dos seus clientes de óleo neutro.

É imprescindível ressaltar, no caso da presente dissertação, que grande parte da informação necessária à sua compreensão, assim como alguns resultados, foi remetida para anexo, por questões de confidencialidade.

## 1.2 A Empresa

A IBEROL – Sociedade Ibérica de Biocombustíveis e Oleaginosas, SA., foi constituída em 1967, a partir de capitais portugueses com vista a actuar no mercado das oleaginosas e seus derivados.

Iniciou a sua actividade com uma capacidade para processar 100 toneladas diárias de sementes de soja em laboração contínua. Mais tarde, em 1980, a IBEROL viu a sua capacidade de extracção aumentada para 600 toneladas por dia, devido ao aumento do consumo de rações com incorporação de bagaços de soja e à autorização de utilização do óleo de soja para consumo humano.

Entre 1993 e 1997, a IBEROL foi afectada pela crise generalizada que se verificou no sector e que conduziu à suspensão temporária da sua actividade. A integração na *holding* NUTASA deu início a um período de modernização e crescimento da empresa, que reabriu em 1999.

Na sequência do aumento da capacidade produtiva, que resultou num aumento da produção de óleo, surgiu a necessidade de encontrar um novo escoamento para o excesso de óleo de soja produzido. Assim, em 2004 a IBEROL inicia um processo de alteração da sua actividade principal, entrando no mercado de produção de biodiesel.

Actualmente, a IBEROL apresenta capacidades de produção na ordem das 500 mil toneladas anuais de farinhas proteicas e 125 mil metros cúbicos anuais de biodiesel. O mercado de actuação da empresa tem Portugal como principal foco, que assegura o escoamento de grande parte da produção, e outros destinos, como por exemplo o mercado espanhol. A IBEROL é um dos grandes *players* do mercado nacional de biocombustíveis, posicionando-se como uma das empresas que detém tecnologia de ponta e *know-how* tecnológico neste sector de actividade.

A matéria-prima utilizada provém da mistura de óleos vegetais virgens extraídos, essencialmente, da palma, soja e colza. Com excepção do óleo de palma, estes óleos são extraídos na unidade de extracção de óleos da IBEROL. O controlo da qualidade final do biodiesel, bem como de todas as matérias-primas, é efectuado no laboratório da IBEROL de acordo com as especificações da norma NP EN 14214:2014. A empresa encontra-se certificada segundo as normas NP EN ISO 9001:2000 (actual NP EN ISO 9001:2008) e NP EN

ISO 14001:2004, as quais definem determinados parâmetros e procedimentos de qualidade e ambiente.

No que diz respeito à fábrica de biodiesel da IBEROL, esta tem actualmente capacidade de produção anual de 110 mil toneladas de biodiesel e 13 mil toneladas de glicerina, criando assim cerca de 90 postos de trabalho directos e centenas de indirectos. A produção é contínua, e a fábrica tem um regime de laboração normal de 24 horas por dia, entregando a totalidade da produção à indústria refinadora para a incorporação nos combustíveis rodoviários <sup>[17]</sup>.

### 1.2.1 Processo de produção de Biodiesel

Segundo a legislação europeia, designa-se por biodiesel os ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME, do acrónimo em inglês *Fatty Acid Methyl Ester*), produzidos a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade de combustível para motores *diesel*.

Segue-se uma breve explicação das diferentes etapas que envolvem a produção de biodiesel, de acordo com a metodologia da IBEROL e apresenta-se um esquema simplificado do mesmo para uma melhor compreensão (Figura 1.4).

#### *Preparação/Extracção*

O processo tem início na zona de armazenagem de matéria-prima (silos), onde esta é peneirada, para separação de algumas impurezas que possa conter, antes de ser enviada para a fábrica de preparação/extracção. Uma vez peneirado, o grão passa por trituradores com o objectivo de reduzir as suas dimensões e segue para o condicionador onde sofre aquecimento, por vapor indirecto, de modo a desnaturar enzimas e microrganismos indesejáveis no produto final e conferir plasticidade. Em seguida, o grão passa por laminadores, conferindo-lhe um aspecto semelhante a flocos, com o intuito de aumentar a área específica e, conseqüentemente, melhorar o contacto sólido/solvente. Por sua vez estes flocos sofrem ainda um tratamento térmico, na extrusora, permitindo um novo aumento da área específica.

O material expandido entra num extractor rotativo, em contra-corrente, proporcionando o contacto com o solvente (Hexano). Da extracção do óleo resulta como subproduto o bagaço e ainda uma fase líquida contendo uma mistura de óleo com hexano, a miscela. O bagaço é conduzido a um dessolventizador-tostador-secador (DTS), onde em primeiro lugar é removido o hexano, em seguida é cozido pela acção do vapor, e por último, é sujeito a secagem ficando

apto para expedição. A miscela é sujeita a um processo de destilação sob vácuo em múltiplas etapas para a recuperação do solvente. Este por sua vez entra num circuito de purificação para posterior reutilização <sup>[17]</sup>.

### ***Desgomagem física***

O óleo bruto é sujeito a uma desgomagem física por adição de água de condensados. Após centrifugação e uma vez que grande parte dos fosfatídeos são hidratáveis, tornando-se insolúveis no óleo, obtém-se uma fase leve, correspondente ao óleo desgomado e uma fase pesada, constituída por gomas (água, fosfatídeos e residual de óleo).

### ***Neutralização e desgomagem química***

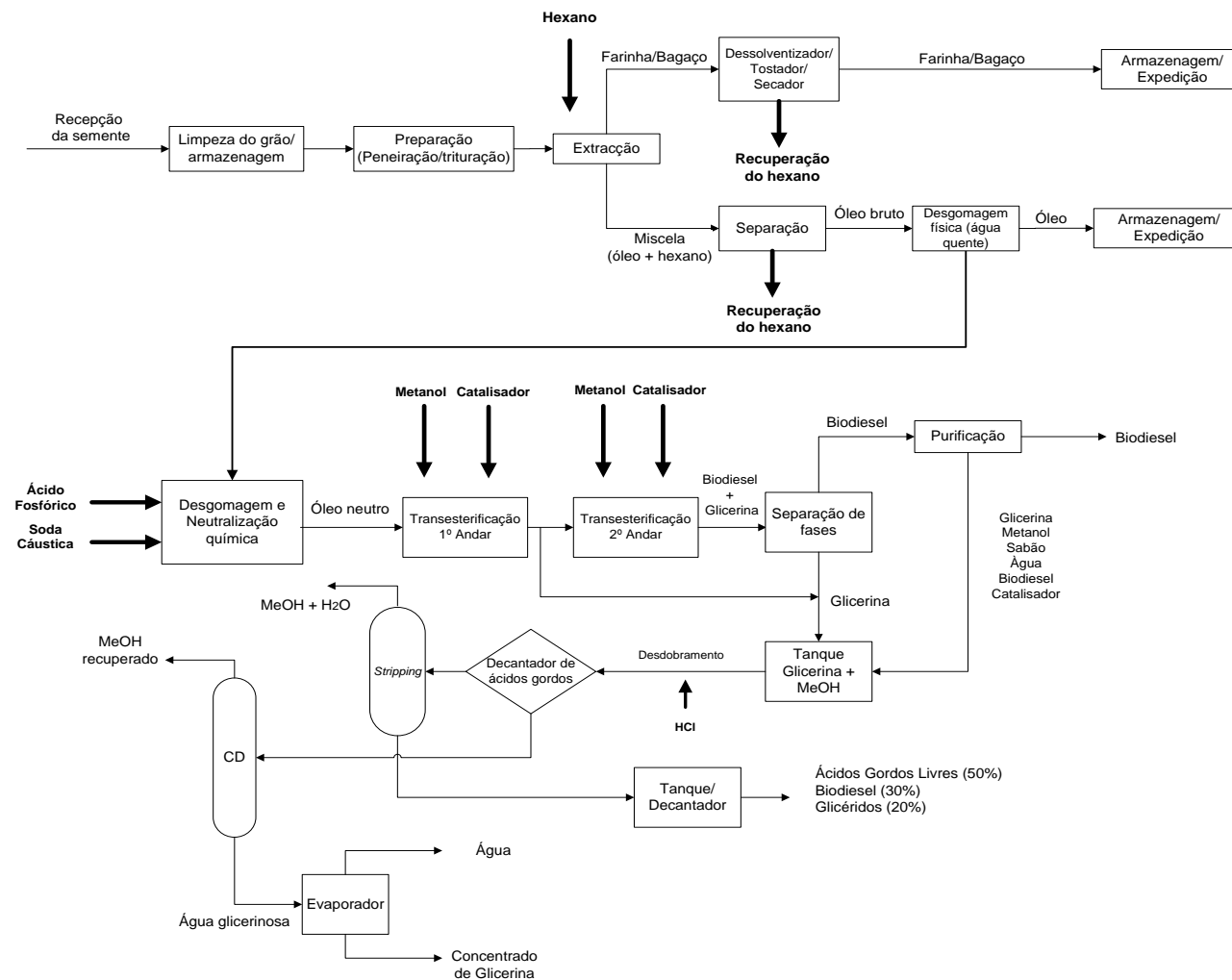
Para que a mistura de óleos brutos seja convertida em óleo neutro, com as especificações necessárias à entrada na transesterificação, é necessário adicionar ácido fosfórico concentrado ao óleo, promovendo a sua mistura através de um misturador dinâmico, para insolubilizar os fosfatídeos não-hidratáveis e que não foram retirados na desgomagem física. De modo a promover a extensão da reacção e, conseqüentemente, a eficiência da desgomagem, a mistura é enviada para um depósito reaccional <sup>[17]</sup>.

Em virtude da adição de ácido, o óleo acidifica pelo que é adicionada soda cáustica diluída em excesso (15-30%), não só para neutralizar o excesso de ácido fosfórico como para neutralizar os ácidos gordos livres presentes no óleo. A mistura resultante é constituída por duas fases, o óleo neutro e o *soapstock* (mistura de gomas e sabões), que são separadas por centrifugação. O óleo neutro, ainda contendo vestígios de sabão que podem causar a formação de emulsões, o que se traduz em potenciais perdas de biodiesel na etapa seguinte, é lavado com água e acidulada com ácido cítrico numa segunda centrífuga. Desta centrífuga resulta uma corrente de água residual e uma corrente de óleo neutro que passa num secador sob vácuo para retirar a humidade que ainda contem. Depois de seco este óleo passa no economizador, como mencionado inicialmente, e em seguida é arrefecido num permutador de placas com água de arrefecimento.

### ***Transesterificação***

O óleo proveniente da etapa anterior quando em contacto com metanol em excesso na presença do catalisador, metilato de sódio, desencadeia uma reacção de transesterificação (Figura 2.1). Esta reacção dá origem ao biodiesel e água glicerinosa, formando esta uma mistura com o metanol em excesso. A glicerina é separada por decantação gravítica nas colunas e centrifugação. O biodiesel é lavado com água acidulada, com correcção de pH,

passando por um sistema de centrífugas onde é separada a água de lavagem (enviada para a ETARi) e após secagem está disponível para armazenagem e posterior expedição. O metanol que não reagiu é recuperado da água glicerinosa por destilação e a glicerina é sujeita a um processo de secagem por passagem numa série de aquecedores e evaporadores <sup>[17]</sup>.



**Figura 1.4** - Diagrama esquemático simplificado do processo de produção de biodiesel da IBEROL, desde a recepção da semente.



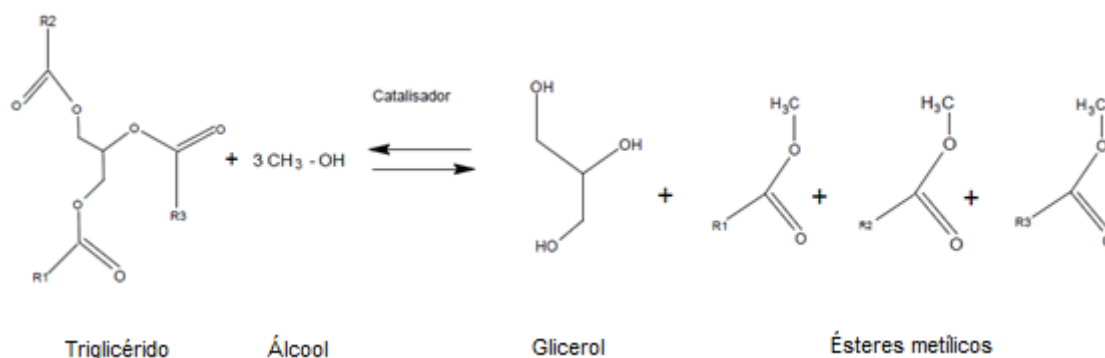
## 2. Biodiesel e Propriedades

O biodiesel é predominantemente produzido através de uma reacção, denominada transesterificação, de triglicerídeos de óleos vegetais ou gorduras animais com álcoois de cadeia curta na presença de um catalisador, tendo a glicerina como um subproduto (Figura 2.1). Os triglicerídeos são ácidos gordos associados a uma molécula de glicerol, desta forma, os triglicerídeos são convertidos em diglicerídeos, monoglicerídeos e finalmente em glicerol mais os respectivos ésteres <sup>[18]</sup>. A estequiometria da reacção de transesterificação apresenta uma proporção molar 3:1 de álcool por triglicérido.

Os ácidos gordos que constituem os triglicéridos dos óleos, são maioritariamente ácidos alifáticos monocarboxílicos de cadeia linear e o número de átomos de carbono varia de C4 a C24, podendo estes ser saturados – quando possuem apenas ligações simples entre os átomos de carbono da cadeia carbonada - monoinsaturados ou polinsaturados – quando possuem uma ou mais ligações duplas na cadeia carbonada, respectivamente. Os ácidos gordos com maior predominância nos óleos vegetais são o ácido oleico (C18:1), na categoria dos monoinsaturados, o ácido linoleico (C18:2) como polinsaturado e o ácido palmítico (C16:0), na categoria dos ácidos gordos saturados. A Tabela 2.1 apresenta a composição em ácidos gordos, típica, de alguns óleos vegetais e gorduras animais.

**Tabela 2.1** – Exemplo da composição em ácidos gordos de óleos vegetais e gorduras animais <sup>[19]</sup>.

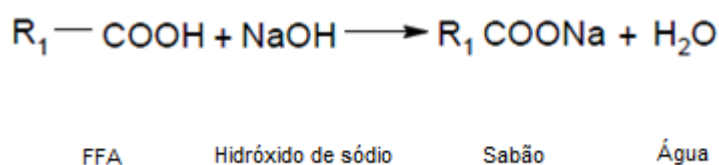
Matéria-prima	Ácidos gordos (% m/m)							Nível de saturação (%)
	Mirístico 14:0	Palmítico 16:0	Palmitoleico 16:1	Esteárico 18:0	Oleico 18:1	Linoleico 18:2	Linolénico 18:3	
Óleo girassol	-	6,08	-	3,26	16,93	73,73	-	9,34
Óleo colza	-	3,49	-	0,85	64,40	22,30	8,23	4,34
Óleo soja	-	10,58	-	4,76	22,52	52,34	8,19	15,34
Óleo alimentar usado	-	12	-	-	53	33	1	≈12
Sebo	3-6	28-30	-	20-25	37-43	2-3	-	47-63
Banha	1-2	24-32	-	12-18	4-50	7-13	-	41-50
Yellow grease	2,43	23,24	3,79	12,96	44,32	6,97	0,67	38,63
Brown grease	1,66	22,83	3,13	12,54	42,36	12,09	0,82	37,03



**Figura 2.1** – Reacção de transesterificação <sup>[18]</sup>.

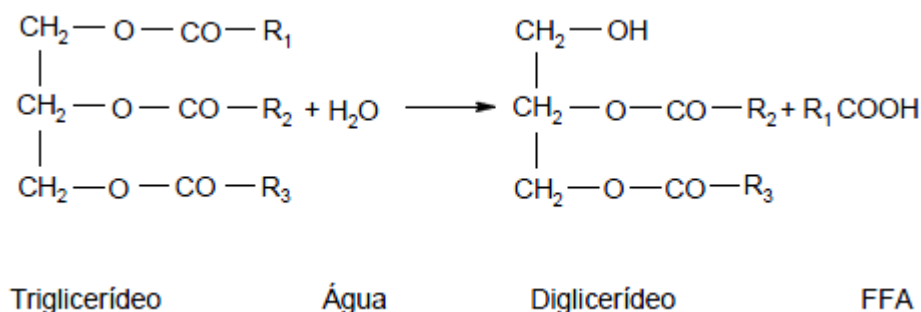
A reacção de transesterificação ocorre recorrendo ao uso de um catalisador que aumenta a velocidade, selectividade e rendimento da reacção sem afectar o seu equilíbrio. Dependendo do tipo de catalisador e das suas propriedades, tem-se diferentes mecanismos de reacção. Há dois tipos de catálise: a homogénea, na qual toda a reacção ocorre numa só fase, e a catálise heterogénea, na qual a reacção ocorre em interfaces entre fases. A reacção pode ser catalisada por um ácido ou uma base.

Com maior predominância, a catálise básica homogénea é adoptada na transesterificação de óleos vegetais, principalmente com bases fortes como hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), devido aos altos níveis de conversão atingidos nesse processo e aos baixos custos dos catalisadores. Catalisadores básicos, como os citados acima, diminuem o tempo de reacção relativamente aos catalisadores ácidos, como o ácido clorídrico (HCl). No entanto, a sua utilização promove um maior nível de saponificação no processo, pois o catalisador básico reage com os ácidos gordos livres presentes no óleo, formando sabão e água. O mecanismo da reacção de saponificação está representado na Figura 2.2.



**Figura 2.2** – Reacção de saponificação <sup>[18]</sup>.

Uma outra reacção secundária ocorre quando existe uma quantidade considerável de água no meio reaccional, quer por ter sido gerada a partir das matérias-primas quer por ter sido formada durante a saponificação, ocorrendo a formação de ácidos gordos livres pela hidrólise dos ésteres alquílicos presentes (Figura 2.3).



**Figura 2.3** – Reacção de hidrólise de um éster metílico <sup>[18]</sup>.

A utilização do metanol justifica-se pelas seguintes razões:

- O seu consumo é inferior ao do etanol em condições idênticas (uma vez que a separação é mais fácil, as constantes de solubilidade são menores que o etanol);
- O tempo de reacção necessário é menor do que quando se utiliza o etanol;
- A dimensão dos equipamentos utilizados é inferior aos utilizados para o etanol;
- O consumo de vapor para aquecimento é, aproximadamente, 20% do consumo verificado quando se utiliza etanol, o que leva a menor consumo de gás e electricidade <sup>[20]</sup>.

Quanto aos catalisadores, embora os mais utilizados sejam o hidróxido de sódio ou potássio, como referido anteriormente, torna-se mais vantajoso a utilização dos respectivos alcóxidos dissolvidos em metanol. Uma das vantagens de utilizar os alcóxidos é a não formação de água, que ocorre quando se utilizam os hidróxidos.

Por ser perfeitamente miscível e apresentar características físico-químicas semelhantes ao óleo *diesel* mineral, o Biodiesel pode ser utilizado puro ou misturado em quaisquer proporções, em motores diesel sem a necessidade de adaptações significativas ou onerosas. A nomenclatura atribuída para identificar a concentração do Biodiesel na mistura é a seguinte: B<sub>X</sub>, onde X é a percentagem em volume do Biodiesel à mistura <sup>[21]</sup>. Por exemplo, o B<sub>5</sub>, B<sub>20</sub> e B<sub>100</sub>

são combustíveis com uma concentração de 5%, 20% e 100% de Biodiesel (puro), respectivamente.

## 2.1 Propriedades Físicas e Químicas

Para além dos óleos e gorduras animais ou vegetais os resíduos também são considerados uma boa fonte de matéria-prima para a produção deste biocombustível. Neste sentido, podem ser citados os óleos alimentares usados. Contudo, estes quando comparados com os óleos vegetais, contêm uma quantidade superior de FFA e de água, o que influencia a reacção. Posto isto, é importante perceber a influência destas propriedades na produção de biodiesel, assim como os diferentes parâmetros relacionados com o processo de produção (catalisador, temperatura, excesso de metano), que serão abordados posteriormente nesta dissertação. Não menos importante é garantir a qualidade do produto final, uma vez que existem especificações que têm de ser garantidas para que o biodiesel possa ser comercializado.

O controlo da qualidade do biodiesel deve ser assegurado a fim de se evitarem efeitos nefastos nos motores *diesel* aquando da sua utilização, sobretudo a corrosão de metais e degradação de borrachas, a formação de depósitos e o entupimento de filtros. Desta forma, é necessário respeitar rigorosos parâmetros estabelecidos pela norma do biodiesel NP EN 14214:2014, de entre os quais se encontram os seguintes:

### Densidade e Viscosidade

A densidade e a viscosidade são propriedades fluido dinâmicas, importantes para o funcionamento de motores a ciclo *diesel* (de injeção por compressão). Tais propriedades exercem grande influência na circulação e injeção do combustível. No caso de o combustível apresentar valores de viscosidade inferiores ao limite permitido, pode ocorrer desgaste excessivo nas partes auto-lubrificantes do sistema de injeção, vazamento na bomba de combustível e danos no pistão. Por outro lado, se apresentar valores de viscosidade superiores, para além de implicar um aumento de trabalho forçado pela bomba de combustível, conduzindo a um maior desgaste, conduz também a uma má atomização do combustível com consequente combustão incompleta e aumento da libertação de fumos e partículas <sup>[22]</sup>.

## Estabilidade Oxidativa

A oxidação do biodiesel é um processo complexo que envolve diversos factores, incluindo a sua composição e o armazenamento. A degradação por oxidação pode comprometer a qualidade do biodiesel, bem como o desempenho dos motores a *diesel*.

Os óleos vegetais possuem insaturações que os tornam mais susceptíveis a deterioração, devido à sua elevada reactividade com o oxigénio. Essas reacções originam produtos insolúveis, causando problemas, por exemplo, ao nível da bomba injectora.

A estabilidade oxidativa diminui com o aumento do índice de iodo <sup>[22]</sup>.

## Índice de Cetano

O índice de cetano é amplamente utilizado como um parâmetro de qualidade que mede a velocidade com que se dá a ignição e a qualidade da combustão. Quanto maior o índice de cetano, melhores as propriedades de ignição e mais rapidamente esta ocorre.

Ambientalmente, este parâmetro possui relevância pois quanto maior for o índice de cetano de um combustível, melhor será a sua combustão, minimizando a emissão de poluentes para a atmosfera, tais como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e partículas.

O comprimento e ramificações das cadeias de hidrocarbonetos estão relacionados com o número de cetano. Assim, cadeias compridas e lineares aumentam este parâmetro, enquanto cadeias ramificadas provocam uma diminuição do mesmo. O biodiesel produzido a partir de matérias-primas ricas em ácidos gordos saturados (por exemplo sebo e palma) tem um CN maior, isto é, um maior poder de combustão do que os combustíveis produzidos a partir de matérias-primas menos saturadas (por exemplo soja e colza) <sup>[22]</sup>.

## Índice de Iodo

O índice de iodo é uma medida do grau de insaturação dos ésteres alquílicos, expressa em g de iodo por 100g de biodiesel. É também um indicador da propensão do material para polimerizar e para formar depósitos que reduzem o tempo de vida dos motores. O valor de iodo do biodiesel é idêntico ao do óleo que lhe deu origem. Este índice é determinado medindo a quantidade de iodo que reage por adição a ligações duplas. Assim, o IV está directamente relacionado com as insaturações dos esteres metílicos, pelo que, a valores baixos de iodo corresponde um grau de saturação elevado o que, por sua vez, vai conferir uma maior estabilidade oxidativa ao produto final. O limite estipulado é de 120g de iodo por 100g de biodiesel <sup>[22]</sup>.

## **Índice de acidez**

O índice de acidez é um indicador de ácidos gordos livres presentes no biodiesel. Este número pode ser elevado caso o combustível não seja devidamente produzido ou por degradação oxidativa. Valores elevados estão associados à deposição de resíduos no motor e à redução do tempo de vida de filtros e bomba injectoras. Na determinação deste indicador é usada a técnica de titulação potenciométrica <sup>[22]</sup>.

## **Teor de cinzas sulfatadas**

O teor de cinzas diz respeito à quantidade de contaminantes inorgânicos tais como sólidos abrasivos e vestígios de catalisador e à concentração de sabões metálicos solúveis contidos no combustível. A importância deste parâmetro relaciona-se com o facto de muitos destes sais apresentarem pontos de fusão baixos, podendo causar danos nos motores, sobretudo nas câmaras de combustão. Teores de cinzas acima dos limites legislados podem também danificar pistões, anéis, bombas injectoras e injectores. Este parâmetro é determinado através de uma carbonização e adição de ácido à amostra <sup>[22]</sup>.

## **Teor de enxofre**

O teor de enxofre é um indicativo da concentração deste elemento no combustível. Os óleos vegetais e as gorduras animais são matérias-primas que contêm baixo teor de enxofre, deste modo, o biodiesel é praticamente isento deste elemento. Porém, quando a matéria-prima usada na produção do biodiesel se trata de um subproduto residual, o teor de enxofre no biodiesel poderá ser maior mas permanecendo contudo, a níveis muito baixos. O enxofre é um elemento indesejável em qualquer combustível devido à formação de gases tóxicos, como o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e o trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ), que ocorre durante a combustão, e à acção corrosiva dos seus compostos. Na presença de água, o  $\text{SO}_3$  leva à formação de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), que, para além de ser altamente corrosivo para os metais constituintes dos equipamentos, acarreta vários riscos para o ambiente. O biodiesel pode, desta forma, ser considerado um combustível limpo, diferente do gasóleo, que em consequência de possuir enxofre na sua estrutura, tem importantes implicações sobre o meio ambiente e funcionamento dos motores <sup>[22]</sup>.

## **Ponto de Inflamação**

Define-se como ponto de inflamação a temperatura mínima à qual um líquido combustível ou inflamável liberta vapores em quantidade suficiente para que a mistura vaporizar, imediatamente acima da sua superfície, propague uma chama a partir de uma fonte de

ignição. Esta propriedade assume importância no que diz respeito à segurança no transporte, manuseamento e armazenamento do combustível. O ponto de inflamação do biodiesel, quando isento de metanol ou etanol, é superior à temperatura ambiente, o que significa que o combustível não é inflamável nas condições normais onde é transportado, manuseado e armazenado, podendo inclusivamente ser utilizado em embarcações <sup>[22]</sup>.

### **Teste de corrosão da lâmina de cobre**

A corrosibilidade ao cobre permite avaliar o carácter corrosivo do combustível, que se encontra associado à presença de enxofre elementar e gás sulfídrico. A presença destes elementos no combustível induz a corrosão das peças de cobre, ligas de cobre e outros metais. Em princípio, a corrosibilidade do biodiesel neutro é zero. Com o aumento da acidez este apresenta-se como corrosivo, existindo uma correlação entre o índice de acidez e a corrosibilidade. Este teste consiste em subter uma lâmina de cobre submersa em biodiesel, durante três horas à temperatura de 50 °C, período após o qual a lâmina é retirada e comparada com um padrão de cor para determinar o grau de corrosão <sup>[22]</sup>.

### ***Cold Filter Plugging Point (CFPP)***

Este indicador permite saber a temperatura a partir da qual o combustível começa a cristalizar, o que pode levar ao entupimento dos filtros do motor e afectar o próprio desempenho do veículo. De acordo com a norma EN 116, para se determinar o CFPP arrefece-se uma amostra a um ritmo constante, fazendo-a passar em seguida por um filtro de arame sob vácuo e, assim, verificar se há retenção de partículas no filtro. Apesar do biodiesel poder ser utilizado a baixas temperaturas (até -20 °C) o facto de apresentar uma tendência de formação de cristais com o arrefecimento leva a que, em certos casos, tenham de ser adicionados aditivos (anti-congelantes) ao biodiesel <sup>[22]</sup>.

### ***Cloud Point (CP)***

É um parâmetro que estabelece a temperatura à qual começa a ser visível a turvação de uma amostra de combustível. É, portanto, um bom indicador de que os cristais de cera ter-se-ão começado a formar, aumentando a probabilidade dos filtros e sistema de injeção de combustível entupir <sup>[22]</sup>.

## **Teor em Ésteres**

Este parâmetro é importante na medida em que permite quantificar os ésteres alquílicos, ou seja, está relacionado com a pureza do biodiesel. Valores de teor de ésteres baixos poderão ser consequência de condições de reacção inadequadas ou da presença de contaminantes no óleo. Concentrações elevadas de matéria insaponificável, tal como, esteróis, álcool residual, glicéridos parciais e vestígios de glicerol podem conduzir a valores abaixo do limite estabelecido <sup>[22]</sup>.

## **Teor em ésteres metílicos de ácido linolénico**

A necessidade de determinação deste parâmetro deve-se ao facto do aquecimento dos ácidos gordos altamente insaturados como o ácido linolénico (C:18:3), resultar na polimerização de glicerídeos, podendo levar à formação de depósitos e à deterioração das propriedades do óleo <sup>[22]</sup>.

## **Teor em mono-, di- e tri-glicéridos**

Ao longo da reacção de transesterificação os tri-glicerídeos passam a di-glicerídeos e estes por sua vez convertem-se em mono-glicerídeos, pelo que podemos avaliar a extensão da reacção de transesterificação pela quantidade final destes glicerídeos <sup>[22]</sup>.

## **Teor em glicerina livre e total**

O glicerol livre refere-se ao glicerol do biodiesel, enquanto o total se refere ao livre e ao que está ligado às cadeias dos ácidos gordos dos mono-, di- e triglicéridos <sup>[22]</sup>.

## **Teor em água**

A determinação do teor de água em amostras de biodiesel visa controlar a presença da mesma. A presença de água no combustível pode contribuir para um aumento da sua acidez, tornando-o corrosivo e proporcionar a formação de resíduos. Além disso, a presença de água pode suportar o crescimento microbiano nos tanques de armazenamento ou reagir com os FFA ainda presentes no biodiesel, mesmo que em proporções vestigiais, dando origem a sabão e a glicerina. A presença de sabão no combustível contribui para a formação de resíduos no sistema de injeção do combustível e no motor e pode colmatar o filtro de combustível <sup>[22]</sup>.



### **Teor em metanol**

Devido à elevada volatilidade do metanol, a sua presença acarreta problemas nos sistemas de injeção, corrosão ou perda de lubrificação. O metanol afecta o ponto de inflamação do biodiesel, uma vez que quando se atinge o teor de metanol máximo estabelecido pela norma (0,2%), implica que também o ponto de inflamação estará no limite (superior a 120 °C) <sup>[22]</sup>.

### **Contaminação Total**

A contaminação total é um importante critério de qualidade do biodiesel, pois as altas concentrações de impurezas insolúveis tendem a provocar entupimentos de filtros e bombas injectoras. Este parâmetro é definido como a quantidade de substâncias insolúveis retidas após filtração de uma amostra de combustível <sup>[22]</sup>.

Em suma, há três aspectos essenciais em que os ácidos gordos diferem entre si. São eles, o tamanho da cadeia de hidrocarbonetos, o número de ligações insaturadas e a presença de certos grupos químicos. Pode assumir-se que, quanto menor o número de ligações duplas e maior a cadeia das moléculas, maior o número de cetano do combustível o que se traduz numa maior qualidade de combustão. Em contrapartida, maior o CP e o entupimento (maior sensibilidade a climas frios). Por sua vez, um elevado número de ligações duplas torna as moléculas menos estáveis em termos químicos o que pode provocar inconvenientes devido a oxidações e degradações do combustível, se inadequadamente armazenado ou transportado. Assim, o biodiesel com uma predominância de ácidos gordos monoinsaturados é aquele que apresenta os melhores resultados e com moléculas com cadeias muito extensas tornam-no, tecnicamente, inviável em regiões cujos Invernos são rigorosos.

A Tabela 2.2 mostra os parâmetros em vigor de controlo de qualidade do biodiesel, de acordo com a norma NP EN 14214:2014.

**Tabela 2.2** – Especificações do Biodiesel de acordo com a norma NP EN 14214:2014 <sup>[23]</sup>.

Característica	Unidade	Limites		Método de ensaio
		Min.	Máx.	
Teor de Ésteres	% (m/m)	96.5	-	EN 14103
Densidade a 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675
Viscosidade a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3.5	5.0	EN ISO 3104
<i>Cold Filter Plugging Point (CFPP)</i>	°C	Variável		EN 116
Ponto de inflamação	°C	101	-	EN ISO 2719
Teor de Enxofre	mg/kg	-	10	EN ISO 20846
Índice de Cetano	-	51.0	-	EN 5165
Teor de Água	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Corrosão da lâmina de cobre (3h a 50 °C)	Classe	Classe 1		EN ISO 2160
Estabilidade à oxidação (110 °C)	h	8.0		EN 14112
Contaminação Total	mg/kg		24	EN 12662
Teor de cinzas sulfatadas	% (m/m)	-	0.02	ISO 3987
Índice de Acidez	mgKOH/g		0.5	EN 14104
Teor de Metanol	% (m/m)		0.2	EN 14110
Índice de Iodo	g <sub>iodo</sub> /100g	-	120	EN 14111
Éster metílico ácido linolénico	% (m/m)	-	12.0	EN 14103
<i>Cloud Point</i>	°C	Variável		EN 23015
Monoglicéridos	% (m/m)		0.7	EN 14105
Diglicéridos	% (m/m)		0.2	EN 14105
Triglicéridos	% (m/m)		0.2	EN 14105
Glicerol livre	% (m/m)		0.02	EN 14105
Glicerol total	% (m/m)		0.25	EN 14105
Fósforo	mg/kg		4.0	EN 14107
Sódio	mg/kg		1.0	EN 14538
Potássio	mg/kg		1.0	EN 14538
Cálcio	mg/kg		1.0	EN 14538
Magnésio	mg/kg		1.0	EN 14538
Metais Grupo I (Na+K)	mg/kg		5.0	EN 14538
Metais Grupo II (Ca+Mg)	mg/kg		5.0	EN 14538

### 3. Matérias-primas na produção de Biodiesel

A gama de matérias-primas residuais pode ir desde óleos alimentares usados na restauração até à gordura animal destinada à indústria de processamento de resíduos <sup>[24]</sup>.

As matérias-primas representam uma parte muito significativa dos custos totais de produção de biodiesel. Assim, estes custos podem ser, consideravelmente, reduzidos se o biodiesel for produzido a partir de matérias denominadas *low cost* como os óleos alimentares usados (UCOs), gordura animal e subprodutos de produção. Para além disso, a utilização de resíduos no processo de produção de Biodiesel reduz a probabilidade destes serem descartados para o meio ambiente, contribuindo para o aumento da sustentabilidade do processo. Dependendo da utilização dada aos óleos e do seu subsequente armazenamento, estes podem conter impurezas tais como água, resíduos de outros alimentos e uma elevada concentração de FFA. Logo, a qualidade da matéria-prima usada na produção de biodiesel detém um papel crucial na qualidade do produto final.

#### *Oleaginosas*

A oleaginosa mais produzida a nível mundial é a soja, seguida da colza. Os Estados Unidos da América e o Brasil são os maiores produtores de soja, enquanto a colza é, sobretudo, produzida na Europa, sendo a larga maioria feita na Alemanha <sup>[25]</sup>. A estratégia actual da IBEROL passa por utilizar misturas dos óleos extraídos destas sementes, de modo a minimizar os custos mas produzindo um biodiesel que cumpre com todos os parâmetros impostos pela norma Europeia que foi transposta para Portugal (NP EN 14214:2014).

Quimicamente os óleos são compostos por duas fracções (Tabela 3.1):

- **Fracção saponificável** (representa cerca de 99 % de um óleo): insolúvel em água, constituída essencialmente por triglicéridos, mas também por mono e diglicéridos resultantes da hidrólise dos primeiros. Contém ainda ácidos gordos livres, fosfatídeos, glucósidos e pigmentos verdes – que contêm clorofila e produtos resultantes da sua decomposição. Muitas das características físicas, químicas e metabólicas de um óleo dependem da composição desta fracção <sup>[26]</sup>.
- **Fracção insaponificável** (representa entre 0,5 e 1,5 % de um óleo): solúvel em água, constituída por componentes menores, os quais compreendem

hidrocarbonetos, esteróis, ceras, álcoois, substâncias corantes e aromáticas, vitaminas, tocoferóis e polifenóis. Esta é a fracção responsável pelo valor biológico, nutricional e pela resistência à oxidação de um óleo. A sua concentração depende do tipo de óleo, no entanto, esta fracção é sempre maior no óleo bruto do que no refinado, independentemente do tipo de óleo e, portanto, diminui com o processamento <sup>[26]</sup>.

**Tabela 3.1** – Composição genérica de óleos vegetais <sup>[26]</sup>.

Componente	%	Componente	ppm
<b>Triglicéridos</b>	90 - 99	<b>Tocoferóis</b>	150 - 2000
<b>Diglicéridos</b>	0,0 - 0,2	<b>Tocotrienóis</b>	0,0 - 1500
<b>Monoglicéridos</b>	0,0 - 0,2	<b>Fenóis</b>	0,0 - 50
<b>Ácidos gordos livres</b>	0,2 - 9,5	<b>Clorofilas e derivados</b>	0,0 - 20
<b>Fosfolípidos</b>	0,01 - 0,1	<b>Carotenóides</b>	0,0 - 500
<b>Esteróis</b>	0,4 - 2,0	<b>Metais</b>	0,01 - 2,5
<b>Humidade</b>	0,0 - 0,1	<b>Materiais oxidados</b>	0,01 - 2,5
		<b>Proteínas</b>	0,0 - 0,01
		<b>Gomas</b>	0,0 - 2,0

### 3.1 Matérias-primas alternativas

#### *Gordura animal*

As gorduras animais constituem uma fonte renovável de energia com potencial para conversão em biocombustível. A produção de biodiesel a partir desses resíduos tem vindo a tornar-se cada vez mais atractiva, sob o ponto de vista económico, devido à sua disponibilidade imediata em áreas agro-industriais, ao seu baixo custo e à diversificação das matérias-primas. Podem ser aproveitados resíduos como o sebo bovino, a banha do porco e óleo de aves e peixes. O uso de gorduras animais como materiais de partida para produção de biodiesel apresenta também uma importante componente ambiental, uma vez que pode evitar o destino impróprio desses resíduos que não são processados e descartados correctamente, minimizando assim os impactos negativos no meio ambiente <sup>[27]</sup>.

O **Regulamento (CE) nº 1774/2002** do Parlamento Europeu e do Conselho, de 3 de Outubro de 2002 <sup>[28,29]</sup> classifica os materiais de origem animal não destinados ao consumo humano de acordo com o grau de risco que representam.

- **Categoria 1:** Risco muito elevado, do qual pode resultar a transmissão de uma doença fatal, para o Homem ou para os animais, sem possibilidade de tratamento;
- **Categoria 2:** Risco elevado, correspondente à possibilidade de veiculação de agentes capazes de provocar doenças graves, mas para as quais existem formas de tratamento e de prevenção;
- **Categoria 3:** Baixo risco, correspondente ao grupo de materiais que representam um risco negligenciável de transmissão de doenças para o Homem ou para os animais.

Algumas propriedades físicas do biodiesel produzido a partir de gordura animal, estudadas por Bhatti et al. <sup>[30]</sup> encontram-se na Tabela 3.2, comparadas com as do biodiesel produzido a partir de outras matérias-primas.

**Tabela 3.2** – Propriedades físicas do biodiesel produzido por diferentes matérias-primas <sup>[30,31]</sup>.

Matéria-prima	Viscosidade cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	Índice de Cetano	Índice de Iodo (g I <sub>2</sub> /100 g)
Soja	4	45,7 – 56	120 – 140
Colza	4,2	51 – 59,7	95 – 118
Palma	4,3 – 4,5	64,3 – 70	35 – 58
Girassol	4,6	49	85 – 140
Banha	-	-	55 – 71
Sebo	5,3	58	35 – 58
Frango	4,4	61	75

Como se pode ver, quando comparado ao biodiesel proveniente de óleos vegetais, o obtido a partir da gordura animal apresenta maior índice de cetano, maior estabilidade à oxidação e menor índice de iodo (que indica a quantidade de insaturações presente na gordura) <sup>[31]</sup>.

Contudo o uso de gordura animal na produção de biodiesel apresenta inconvenientes para o produto final, tais como a sua solidificação à temperatura ambiente (abaixo dos 20 °C) <sup>[32]</sup>, devido ao elevado grau de saturação destas gorduras e o aumento da percentagem de

enxofre em relação aos óleos vegetais, devido às características dos tecidos animais <sup>[27]</sup>. Um dos problemas comuns com este tipo de gorduras é a presença de polietileno que pode ser originada pela existência de alguns tipos de plásticos (sacos, etiquetas) misturados nos subprodutos animais destinados ao processamento. Estas partículas de polietileno podem originar alguma turvação no combustível final, existindo também o risco de entupirem os filtros e bombas injectoras. Isto é, quantidades elevadas de polietileno conduzem a níveis de contaminação total fora de especificação. Estudos apontam para valores de contaminação total de 150 ppm, medidos no biodiesel proveniente de gorduras animais contendo cerca de 300 ppm de polietileno. Estes polímeros podem ser removidos das gorduras, em estado líquido, por adição de um hidrogel, formando-se uma mistura que é depois sujeita a filtração para separação das olefinas das gorduras <sup>[33]</sup>.

O processamento da gordura animal consiste na trituração de subprodutos animais até ser obtida uma textura fina que é depois aquecida até que a gordura líquida seja separada e os agentes patogénicos destruídos. Os resíduos sólidos são normalmente submetidos à passagem numa prensa de modo a completar a separação da gordura dos resíduos. O processo de cozedura é também utilizado para remover a água, o que torna a gordura e os resíduos sólidos estáveis contra a deterioração (ranço) <sup>[34]</sup>.

### ***Óleos alimentares usados***

Segundo a Agência Portuguesa do Ambiente (APA) a utilização para fritura de óleos vegetais produz uma quantidade significativa de óleos alimentares usados, estimada entre 43 000 a 65 000 toneladas por ano, dos quais apenas 3.500 toneladas são recolhidas <sup>[35]</sup>. Os restantes resíduos são, na sua maioria, depositados na rede de esgotos, provocando diversos impactos ambientais, como a contaminação das águas e dos solos.

A gestão dos óleos alimentares usados, efectuada por empresas especializadas, divide-se em 4 passos fundamentais:

1. Após uma triagem o resíduo é despejado, cuidadosamente, num depósito apropriado passando por uma rede onde é feita uma pré-filtração;
2. Após a pré-filtração, o resíduo é bombeado para um decantador, onde é feito tratamento de pré-decantação física. Esta fase elimina água e os resíduos sólidos;
3. O resíduo decantado passa por um equipamento de centrifugação, de onde se obtém o resíduo limpo;
4. O óleo limpo é armazenado em tanques pronto a ser expedido <sup>[36]</sup>.

Os óleos de fritura gerados no sector doméstico (62%), no sector da hotelaria e restauração (37%) e uma pequena fracção na indústria alimentar (1%), possuem uma grande diversidade de compostos decorrentes da sua utilização e da sua degradação. Durante o processo de fritura o óleo é exposto a elevadas temperaturas na presença de ar e humidade. Sob estas condições, podem ocorrer mudanças importantes na sua composição devido a reacções hidrolíticas, térmicas e oxidativas. As alterações são conhecidas, contudo pode não ser fácil de prever a taxa de degradação do óleo devido à grande quantidade de variáveis envolvidas no processo de fritura <sup>[35]</sup>. Os novos produtos formados durante a fritura são polímeros, dímeros, triglicéridos oxidados, bem como diglicéridos e ácidos gordos. Todos estes grupos têm uma polaridade mais elevada do que os triglicéridos iniciais que lhes correspondem e podem ser quantificáveis por cromatografia de adsorção <sup>[35]</sup>.

Na proposta C encontravam-se definidas as características genéricas, em termos de qualidade, dos óleos alimentares usados (UCOs), de acordo com o que se apresenta na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3** – Parâmetros de qualidade genéricos dos óleos alimentares usados.

Qualidade dos UCOs	
<b>FFA</b>	0,5 - 5 %
<b>Humidade</b>	0,1 - 0,5 %
<b>Polímeros</b>	1 - 5 %
<b>Insaponificáveis</b>	0,8 - 3 %
<b>Impurezas</b>	0,01 - 0,5 %
<b>Fósforo</b>	5 - 20 ppm
<b>Enxofre</b>	10 - 20 ppm
<b>Azoto</b>	max. 20 ppm
<b>Cloro</b>	max. 50 ppm
<b>Ceras</b>	max. 20 ppm
<b>Polietileno</b>	max. 20 ppm
<b>Índice de iodo</b>	45 - 140 gI <sub>2</sub> /100g

A presença de polímeros e outras impurezas nas matérias-primas conduz à alteração de diversas propriedades, mencionadas no capítulo anterior. Um factor importante a considerar quando se pretende usar matérias-primas alternativas é o teor de insaponificáveis, que para os óleos usados é superior relativamente aos óleos vegetais (Tabela 3.3), pois elevadas concentrações de matéria insaponificável podem conduzir a valores de teor de ésteres abaixo do limite estabelecido pela norma NP EN 14214:2014 (Tabela 2.2), comprometendo assim a qualidade final do biodiesel.

Os efeitos negativos dos compostos indesejáveis formados durante o processo de fritura podem ser evitados/minimizados submetendo-os a um pré-tratamento antes de se prosseguir com a etapa de transesterificação.

### ***Subproduto da Transesterificação***

Além da glicerina e do biodiesel, da transesterificação obtém-se também um subproduto rico em ácidos gordos livres produzido no tratamento de desdobramento dos sabões resultantes da lavagem da fase biodiesel.

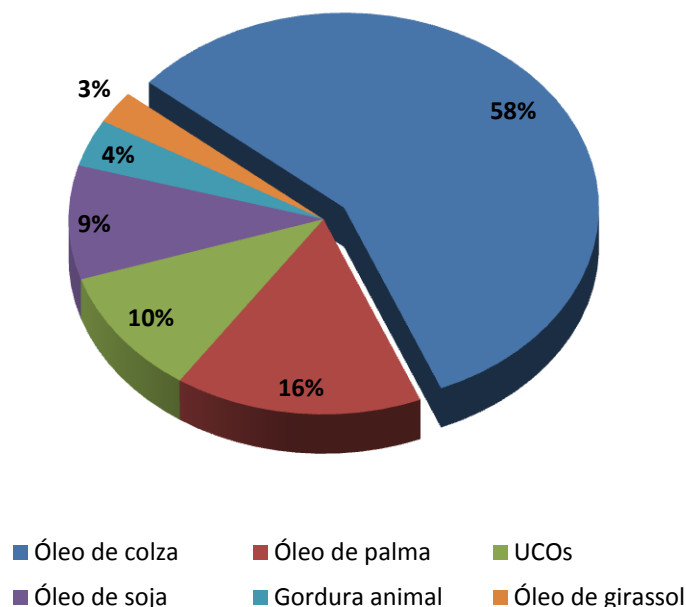
A corrente supramencionada é, aproximadamente, composta por:

- Ácidos gordos livres (FFA): 50%
- Biodiesel: 30%
- Glicéridos: 20%

A conversão dos sabões em ácidos gordos livres é chamada de desdobramento e resulta da reacção dos sabões com um ácido mineral (ex. HCl). Desta reacção resultam duas novas fases, uma nova fase contendo glicerina, metanol, água, sais derivados do catalisador e do ácido mineral aplicado, e uma fase de ácidos gordos livres que também contém glicéridos não reagidos e algum biodiesel arrastado. O maior problema com o processamento desta corrente com elevado teor em ácidos gordos reside no facto da transesterificação, usando catalisadores alcalinos, potenciar nova formação de sabões que vão originar perdas de biodiesel e comprometer a qualidade final do mesmo e o seu custo de produção <sup>[37]</sup>. Actualmente, esta corrente de ácidos gordos livres é vendida a baixo custo mas pretende-se com este trabalho estudar soluções que possibilitem o aproveitamento destes ácidos gordos no processo convencional de produção de biodiesel, aumentando desta forma a valorização do mesmo.

Em suma, o óleo de colza continua a ser a matéria-prima dominante na produção de biodiesel na Europa, representando 58% do total da produção em 2014 (Figura 3.1). Contudo, a sua contribuição no conjunto das matérias-primas diminuiu, consideravelmente, comparando com os 66% que atingiu em 2012, principalmente devido ao aumento do uso de óleo de palma e óleos alimentares usados. O óleo de palma tornou-se a segunda principal matéria-prima na produção de biodiesel, tendo o seu uso sido impulsionado pela queda acentuada do preço relativamente às outras matérias <sup>[38]</sup>.





**Figura 3.1** – Matérias-primas usadas na produção de biodiesel na Europa, em 2014\* <sup>[38]</sup>.

Um dos factores determinantes na escolha das matérias-primas a utilizar prende-se com a sua disponibilidade local. Nessa medida, foi solicitado, internamente, um levantamento acerca da disponibilidade de matérias-primas junto da área comercial da IBEROL, contudo a agregação dos dados revelou-se difícil a curto prazo. Apenas foi possível apurar que os óleos alimentares usados que se encontram em maior abundância no mercado são os de 5% de acidez. Estimativas de produção, em 2011, apontam para 26.000 toneladas de gorduras animais de categoria 1 e 2 e cerca de 46.000 toneladas de categoria 3, com potencial para a produção de biodiesel <sup>[39]</sup>.

Algumas características de matérias-primas para a produção de biodiesel, tais como o teor de ácidos gordos livres, o teor de insaponificáveis, a humidade e as impurezas encontram-se sumarizadas na Tabela 3.4.

---

\* Os valores da Figura 3.1 representam estimativas para 2014.

**Tabela 3.4** - Características das matérias-primas para produção de biodiesel <sup>[40]</sup>.

	<b>Matéria-prima</b>	<b>FFA (%)</b>	<b>MIU (%)**</b>	<b>Insaponificáveis (% m/m)</b>	<b>Humidade (% m/m)</b>	<b>Impurezas (% m/m)</b>	<b>Índice de iodo (g I<sub>2</sub>/100g)</b>
<b>Oleaginosas</b>	Colza	0,3 - 1,5	-	0,85	0,085	<0,001	98
	Palma	Max 5	-	0,02	0,049	0,0059	53
	Soja	0,3 - 2	-	0,35	0,029	0,0098	130
	Girassol	Max 3	-	0,64	0,020	0,0057	125
	<i>Jatropha</i>	Max 5	-	0,08	0,073	0,0240	105
<b>Gordura animal</b>	<i>Yellow Grease</i>	Max 15	-	0,34	0,485	0,1728	75 - 85
	FGF* – <i>for all feeds</i>	Max 40	2 - 4				40 – 100
	FGF* – <i>for milk replacers</i>	Max 5	1				47
	Gordura de bovino	Max 5	1				47
	Gordura de porco	Max 15	2				68
	Gordura de aves	Max 15	2				85
	Óleo de peixe (ácidos gordos de Omega-3)	Max 7	-	Max 4	Max 1	-	-
<b>Resíduos</b>	Subproduto da transesterificação	30 - 60	-				114
	UCO ( <i>used cooking oil</i> )	0,5 - 10	-	0,8 - 3	0,1 – 0,3	0,01 – 0,5	45 - 140
	POME (óleo extraído)	5 – 45	-	1,03	2,356	-	51

\*FGF = Mistura de gorduras animais e vegetais

\*\*MIU = *Moisture, insolubles, unsaponifiables*POME = *Palm Oil Mill Effluent*

## 4. Técnicas de pré-tratamento das matérias-primas

O pré-tratamento corresponde à fase de processamento de matérias-primas que antecede a sua conversão em biodiesel. Estas fases permitem reduzir os factores de impacto negativo para o processo de produção de biodiesel, tais como, água, gomas, partículas suspensas, polímeros e principalmente FFAs. A água normalmente conduz a um aumento da concentração de sabão durante a transesterificação alcalina, reage com o metilato de sódio (catalisador alcalino) para formar metanol e hidróxido de sódio e desloca o equilíbrio da reacção para a hidrólise sob condições de catálise básica. O sabão implica menor rendimento, podendo mesmo solidificar e obstruir as linhas, o que resulta em perdas de tempo no processo (*downtime*)<sup>[41]</sup>.

Após pré-tratamento as matérias-primas que seguem para a transesterificação alcalina obedecem, tipicamente, às seguintes especificações:

**Tabela 4.1** – Parâmetros à entrada da transesterificação<sup>[42]</sup>.

<b>Sólidos</b>	< 0,1%
<b>Água</b>	< 0,1%
<b>FFA</b>	preferencialmente abaixo de 0,1%
<b>Gomas</b>	preferencialmente abaixo dos 10 ppm

Por forma a eliminar os factores, supra mencionados, que potenciam uma diminuição da conversão da reacção, a indústria do biodiesel a nível mundial adoptou vários métodos de pré-tratamento de óleos vegetais e gorduras animais nomeados de seguida.

- Esterificação enzimática;
- Condições supercríticas.
- Neutralização física (Desodorização);
- Neutralização e desgomagem;
- Neutralização alcoólica (Glicerólise);
- Esterificação ácida;
  - Catálise homogénea
    - Transformação de FFAs com catalisador ácido;
    - Remoção de FFAs com catalisador líquido não corrosivo;
  - Catálise heterógena

## 4.1 Esterificação enzimática

Os resultados mais promissores ao nível da esterificação enzimática têm sido obtidos na catálise heterogénea, por questões de simplicidade de separação do catalisador e possibilidade de reutilização, pelo que são normalmente utilizados sistemas com lípases imobilizadas. No entanto, estes estão sujeitos a limitações difusionais (interacção entre enzima e substrato) e potencial desactivação por álcoois convencionais, tal como o metanol, tendo a adição de ser feita por etapas <sup>[43]</sup>. Embora seja possível obter elevadas conversões utilizando matérias-primas com elevada acidez e com elevados teores de água, a biocatálise apresenta cinéticas de reacção lentas ( $\approx 15\text{h}$ ) quando comparadas com a catálise química (a baixas temperaturas) e, acima de tudo, o custo da enzima permanece o maior obstáculo para a sua aplicação à escala industrial, onde o objectivo é o de fazer um produto de elevado volume e de menor custo possível.

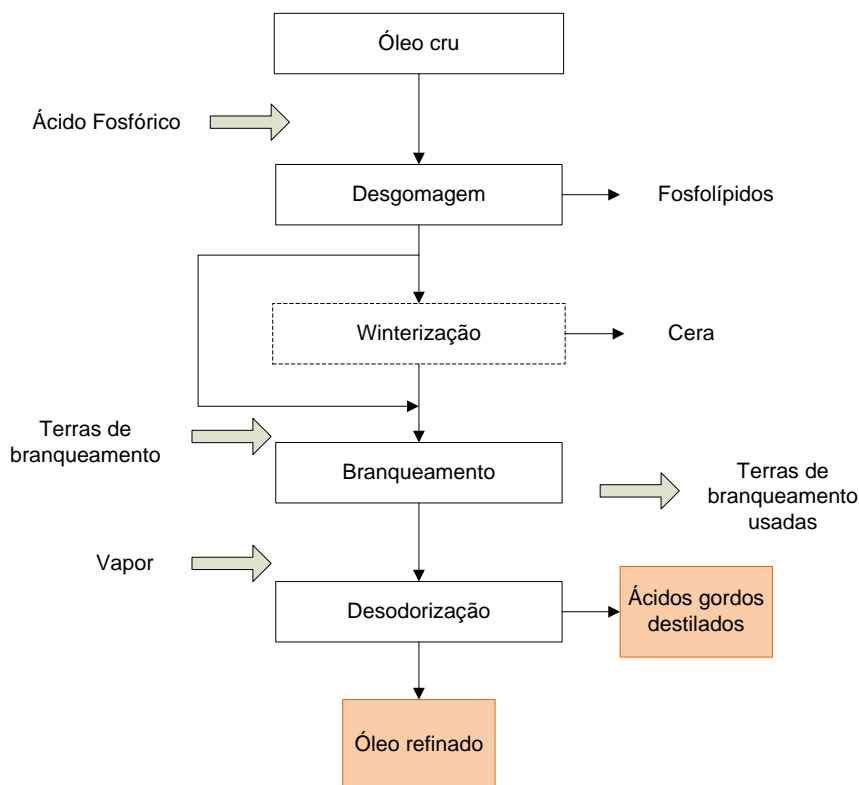
A adição de co-solventes permite a conversão simultânea dos ácidos gordos livres e dos triglicéridos. Como solventes são utilizados o hexano, o metil-tert-butil éter (MTBE), o tetrahidrofurano (THF), entre outros, que tornam o metanol, os ácidos gordos e os triglicéridos completamente miscíveis permitindo assim acelerar a reacção <sup>[44,45]</sup>.

## 4.2 Condições supercríticas

A tecnologia que utiliza o metanol sob condições supercríticas dispensa a presença de catalisador, o que permite reduzir custos associados ao seu consumo, bem como eliminar desperdícios de tempo com a recuperação do mesmo. A reacção é levada a cabo sob temperaturas e pressões supercríticas na ordem dos  $300^{\circ}\text{C}$  e  $30\text{ MPa}$ , respectivamente. Na literatura, são apontadas como vantagens deste processo, o facto de se obter rendimentos elevados ( $\approx 98\%$ ) num curto tempo de reacção ( $\approx 4\text{ min.}$ ). Contudo, é necessária uma razão molar metanol/óleo muito elevada, equipamento adequado às altas pressões e temperaturas de operação o que se traduz em custos elevados, bem como elevados consumos energéticos, inviabilizando a sua aplicação industrial <sup>[43]</sup>.

### 4.3 Neutralização física (Desodorização)

O processo de neutralização física é recomendado para óleos e gorduras com teor de acidez (FFA) até 10% e consiste em três etapas principais: desgomagem, branqueamento e desodorização, de acordo com o que se apresenta na Figura 4.1.



**Figura 4.1** – Esquema típico de um processo de neutralização física <sup>[42]</sup>.

Este é um processo que não requer tratamento alcalino, o que reduz a quantidade de água residual e elimina a produção de sabão. Desta forma, o consumo de reagentes, nomeadamente, soda cáustica e ácido cítrico diminui. Por outro lado, os custos de implementação são considerados mais elevados relativamente a pré-tratamentos que não exigem uma estrutura tão robusta como a necessária à instalação de uma coluna de desodorização.

A etapa que antecede a desodorização do óleo é o branqueamento, cujo objectivo é o de remover ou reduzir as impurezas no óleo, tais como, produtos da oxidação, pigmentos de cor e vestígios de metais e de sabão. Contudo, as terras de branqueamento usadas nesta etapa

representam um inconveniente para o processo por serem consideradas um resíduo a tratar, o que se traduz num custo a acrescentar aos elevados custos energéticos e de operação do mesmo <sup>[46]</sup>.

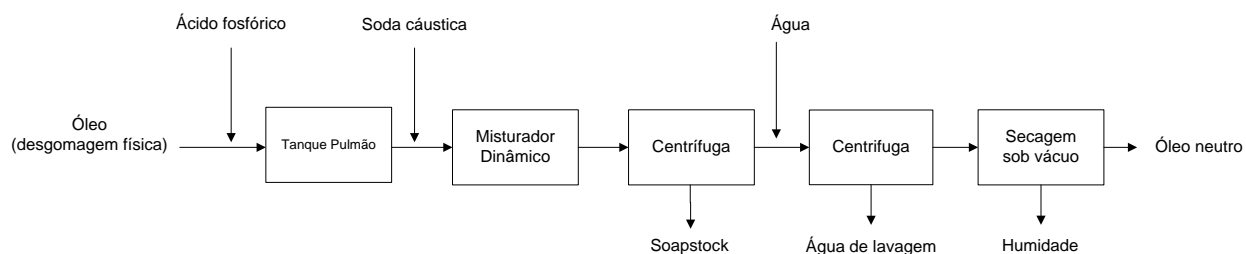
Na fase de desodorização são removidos os ácidos gordos livres e compostos aromáticos e obtém-se, como subproduto, óleo com elevado teor de acidez, apresentando este um baixo valor de mercado comparativamente ao biodiesel. Por outro lado, com a etapa de desodorização é possível obter um óleo refinado abrindo portas à expansão para um novo mercado, o alimentar.

Alguns óleos vegetais, como o óleo de girassol contêm ceras, estearina e outras substâncias de alto ponto de fusão que cristalizam a baixas temperaturas, causando a turvação do óleo. A winterização é o processo de separação utilizado na indústria de óleos vegetais que permite a remoção das ceras ou triglicéridos saturados <sup>[47]</sup>.

## 4.4 Neutralização e desgomagem

O processo de neutralização e desgomagem é, geralmente, usado para matérias-primas que não excedam os 2% em FFAs.

A desgomagem química tem o intuito de remover do óleo os fosfatídeos (gomas) não hidratáveis, sendo para tal utilizado ácido fosfórico ou ácido cítrico, promovendo a modificação dos mesmos para uma forma hidratável. Existem processos de desgomagem química que garantem um teor final de fósforo inferior a 10 ppm. Alguns processos, como é o caso do da IBEROL, pressupõem a realização da etapa de neutralização, em simultâneo, para remoção da acidez livre. Na neutralização é adicionada soda cáustica diluída, não só para neutralizar o excesso de ácido fosfórico que não reagiu, como também para neutralizar os ácidos gordos livres, formando-se sais de sódio de ácidos gordos, ou seja, sabões <sup>[48]</sup>.



**Figura 4.2** – Esquema da etapa de neutralização e desgomagem da IBEROL.

De acordo com o que é praticado actualmente na IBEROL, o óleo proveniente da última etapa da extracção ainda não cumpre os requisitos para entrar no processo de transesterificação. Uma vez que este óleo contém ainda os fosfatídeos que não foram removidos durante a desgomagem física é necessário adicionar uma pequena quantidade de ácido fosfórico concentrado para condicionamento dos fosfatídeos não-hidratáveis, existindo um aquecido prévio até uma temperatura de cerca de 75°C. Segue-se um curto tempo de retenção (cerca de 5 minutos), após o qual é adicionada soda cáustica diluída. A mistura é encaminhada para um recipiente de reacção e em seguida é efectuada a separação das pastas de neutralização (*soapstock*) numa centrífuga. Nesta fase o conteúdo de sabões é ainda muito elevado, pelo que é necessária uma etapa de lavagem, com adição de uma solução de ácido cítrico. Após separação da água de lavagem, novamente em centrífuga, o óleo é seco sob vácuo, ficando assim dentro da especificação para a produção do biodiesel.

As perdas de óleo neutro associadas a esta tecnologia são reduzidas e os custos operacionais são pequenos quando comparados a pré-tratamentos como a Neutralização Física, anteriormente descrita, ou a esterificação ácida que será descrita com maior detalhe adiante neste capítulo (para acidez máxima até 2%). O *soapstock* é um proveito directo desta tecnologia, contudo este subproduto apresenta um baixo valor comercial.

## 4.5 Neutralização Alcoólica (Glicerólise)

A esterificação como pré-tratamento do óleo, ocorre na presença de um álcool, o qual pode ser metanol como já foi descrito anteriormente ou o glicerol. Esta reacção, na presença de glicerina designa-se por glicerólise ou neutralização alcoólica.

A neutralização alcoólica trata-se de uma reacção entre os ácidos gordos e o glicerol da qual resultam mono, di ou tri-glicerídeos, de acordo com a figura seguinte:

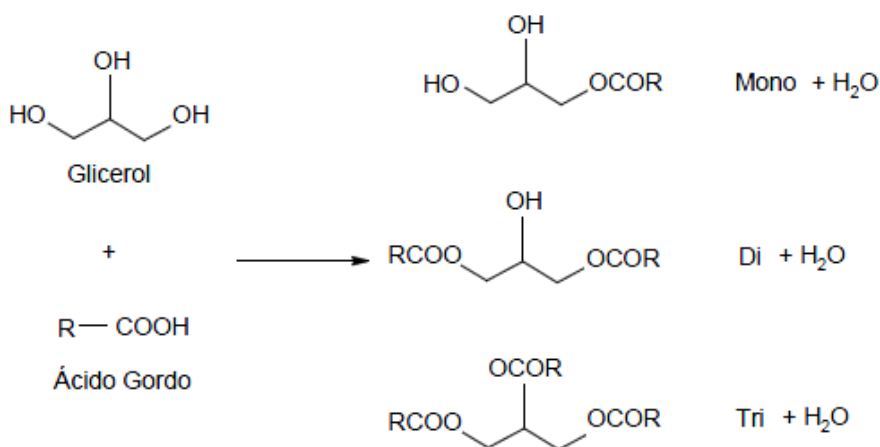
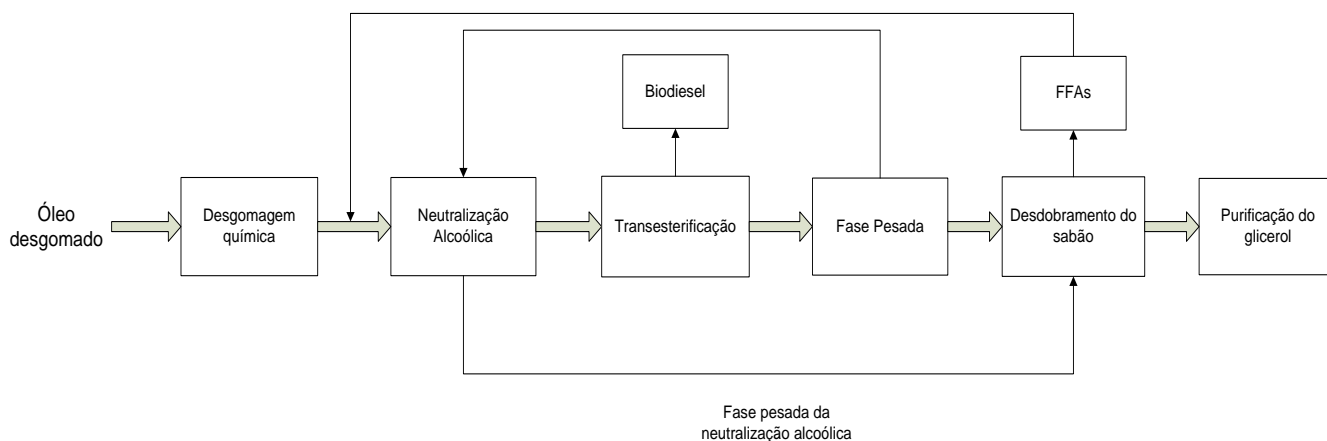


Figura 4.3 - Reacção da Glicerólise <sup>[49]</sup>.

Por forma a deslocar o equilíbrio da reacção no sentido dos reagentes, a água tem de ser removida eficientemente. Na ausência de catalisador, o maior inconveniente deste processo é o facto de a reacção ser lenta, ocorrendo a temperaturas elevadas, e estar limitada pelo equilíbrio, existindo duas fases líquidas, onde a solubilidade da glicerina é bastante limitada em triglicéridos. As temperaturas elevadas resultam em reacções de decomposição e oxidação indesejadas, originando produtos com uma taxa reduzida de monoglicérideos. No entanto, vários catalisadores heterogéneos, como o zinco metálico e o cloreto de zinco, são mencionados na literatura como catalisadores que aumentam a conversão da reacção, usando temperaturas mais baixas. Os monoglicérideos são os produtos principais da reacção, mas os diglicérideos e os triglicérideos também estão presentes como produtos <sup>[49]</sup>.

A glicerólise é usada quando as matérias-primas possuem elevado teor de FFA (5% - 60%). Após este pré-tratamento os glicéridos que se encontram na fase óleo/ester são transesterificados por catálise básica.

Este processo utiliza uma corrente secundária da etapa de transesterificação para o pré-tratamento dos óleos desgomados, permitindo uma integração dos processos. Assim, a neutralização alcoólica é uma alternativa que apresenta melhor eficiência energética relativamente a outras tecnologias, sendo ainda um processo isento de efluentes e água (não tem adição de soda). Tratando-se de um aproveitamento de um produto da transesterificação, o consumo de químicos e vapor pode ser reduzido, uma vez que não é necessária etapa de neutralização, nem secagem ou aquecimento de correntes <sup>[50]</sup>. Em termos de qualidade final do biodiesel este processo reduz os contaminantes e diminui o teor de esteróis.



**Figura 4.4** – Esquema típico da reacção de neutralização alcoólica <sup>[50]</sup>.



## 4.6 Esterificação ácida

Nesta esterificação ácida, os ácidos gordos reagem com o álcool (metanol) na presença de um catalisador, podendo este ser homogéneo ou heterogéneo, obtendo-se biodiesel (FAME) como produto e água como subproduto, de acordo com a reacção em baixo:



Figura 4.5 – Reacção genérica de esterificação.

### ▪ Catálise homogénea

- Transformação de FFAs com catalisador ácido

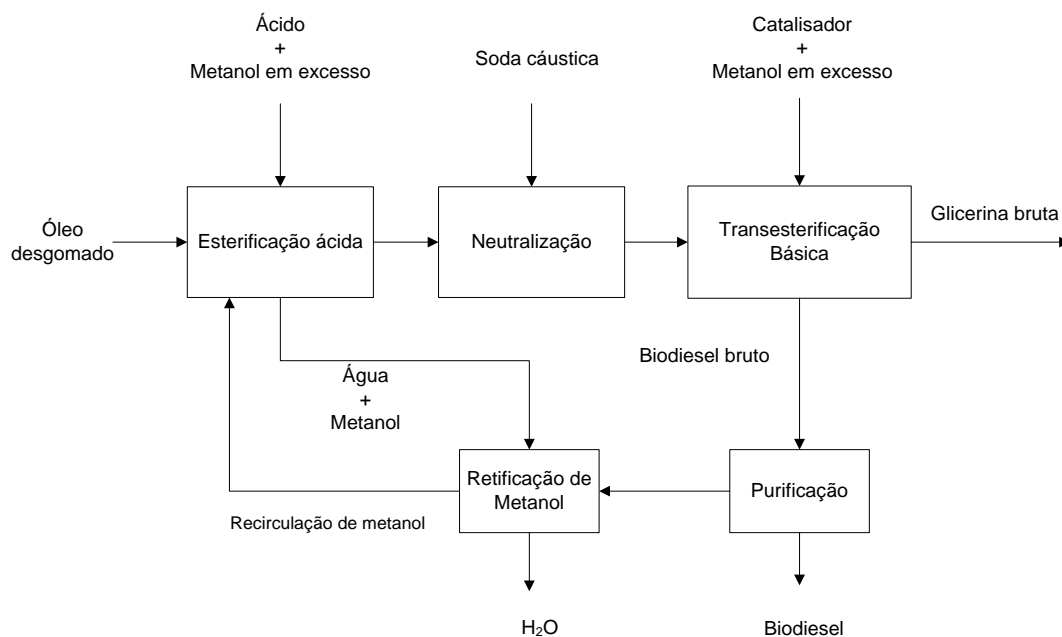
A catálise ácida homogénea é adequada a matérias-primas que contêm elevado teor de FFAs. Os catalisadores geralmente utilizados são o ácido sulfúrico e o ácido p-toluenosulfónico que, juntamente com o metanol, vão converter os FFAs presentes na matéria-prima em ésteres metílicos (Biodiesel). Estes ácidos fortes encontram-se disponíveis no mercado em soluções aquosas de concentrações elevadas, evitando assim a introdução de grandes quantidades de água no meio reaccional, o que poderia levar a um abrandamento da taxa de conversão. Considerando o ácido sulfúrico, este processo requer temperaturas na ordem dos 75°C para 90 minutos de reacção e um excesso de metanol numa razão molar de 8:1. Após transesterificação básica, o metanol proveniente da purificação do biodiesel bem como a corrente água/metanol que resulta da reacção de esterificação possuem ainda elevado teor de água, pelo que passam por uma operação de rectificação. Como resultado desta operação, a água é destilada pela base, e o metanol sai pelo topo da coluna e é recuperado, retornando ao processo <sup>[51]</sup>. A utilização destes ácidos pode levar à produção de um biodiesel com elevados teores de enxofre e fora de especificação.

Este processo tem também a desvantagem de precisar de uma neutralização do excesso de catalisador no final da reacção de esterificação antes de prosseguir com a catálise alcalina e ainda o facto de necessitar de equipamentos resistentes à corrosão. Os catalisadores usados têm, geralmente, um custo inferior aos da esterificação heterogénea, porém apresentam problemas no que diz respeito à segurança de laboração. Geram-se

efluentes com características mais ácidas do que os efluentes dos restantes pré-tratamentos, o que requer tratamento específico numa ETAR. A acrescentar aos problemas já mencionados temos ainda a impossibilidade de reutilização destes catalisadores.

Os catalisadores ácidos revelam-se economicamente competitivos em relação à catálise básica homogênea uma vez que permitem incorporar matérias-primas de baixo custo, isto é, óleos alimentares usados, gorduras animais, gorduras residuais e subprodutos ácidos provenientes do processo de produção de biodiesel, que estão geralmente associadas a elevados teores de FFA.

A Figura 4.6 apresenta um diagrama de blocos simplificado do processo por catálise ácida homogénea.



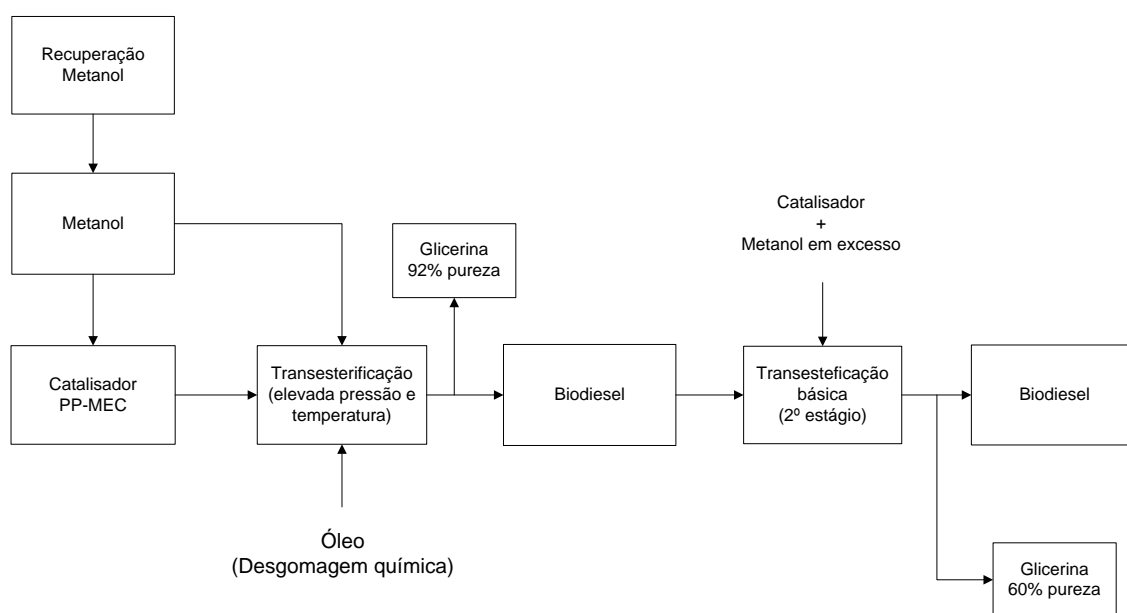
**Figura 4.6** – Esquema típico de uma esterificação ácida homogénea.

- Remoção de FFAs com catalisador líquido não corrosivo

Em alternativa ao ácido sulfúrico, vulgarmente usado na catálise homogênea, surge um catalisador líquido não corrosivo (PP-MEC), cuja composição não foi possível apurar. Segundo

testes realizados à escala laboratorial a reacção dá-se entre 5 a 15 minutos. Contudo, necessita de temperaturas e pressões elevadas, na ordem dos 250°C e 68 bar, respectivamente, para atingir rendimentos satisfatórios. Apresenta ainda limitações ao nível da humidade presente nas matérias-primas, não podendo esta exceder os 0,2%. O segundo estágio corresponde a uma reacção de transesterificação convencional, usando como catalisador metilato de sódio a 30% em metanol <sup>[52]</sup>.

A Figura 4.7 apresenta um esquema simplificado do processo anteriormente descrito.



**Figura 4.7** – Representação esquemática de um processo de remoção de FFA com catalisador líquido não corrosivo <sup>[52]</sup>.

#### ▪ Catálise heterogénea

A catálise ácida heterogénea permite uma optimização industrial do processo relativamente à homogénea em termos de recuperação do catalisador. Esta é, actualmente, uma área que tem suscitado interesse junto de muitos investigadores, tanto a nível académico como industrial, no sentido de desenvolver novos catalisadores heterogéneos.

Os catalisadores heterogéneos, ao contrário dos homogéneos, são de fácil manuseamento, eliminam os problemas de corrosão resultantes do seu uso e não são consumidos nem se dissolvem na reacção, facilitando assim a sua separação dos produtos <sup>[53]</sup>. Além disso, a utilização destes catalisadores não exige neutralização posterior à esterificação como acontece no caso da catálise homogénea. A grande vantagem é a possibilidade de regeneração e reutilização destes catalisadores. De entre as desvantagens que lhes são apontadas destacam-se a necessidade de uso de metanol em excesso o que dificulta a separação de fases, as elevadas temperaturas e pressões necessárias para se atingirem rendimentos elevados <sup>[54]</sup>, a recuperação de grandes quantidades de metanol que, ao requerer uma etapa de rectificação, nos transporta para outra barreira à sua aplicação industrial, o volume de equipamentos e a área necessária à sua instalação.

A eficiência dos catalisadores heterogéneos depende de diversos factores tais como a sua área específica, porosidade, volume dos poros e a concentração de centros activos. Assim, o catalisador deve apresentar uma extensa área de contacto entre o material e os reagentes. Por outro lado, existem catalisadores cuja superfície é sobretudo interna, sendo dispersos através dum suporte poroso, os zeólitos. Desta forma, para melhorar o desempenho destes catalisadores é essencial compreender as correlações entre a força do ácido ou base e a actividade catalítica <sup>[55]</sup>.

Para poderem ser utilizados na reacção de transesterificação, a superfície destes catalisadores heterogéneos deve apresentar algumas características hidrofóbicas para promover a adsorção preferencial de triglicéridos e evitar a desactivação dos centros activos do catalisador pela adsorção de subprodutos polares, como o glicerol e água <sup>[53]</sup>.

Muitos catalisadores sólidos têm sido estudados nos últimos anos, de entre os principais encontram-se os zeólitos básicos, hidrotalcites, óxidos metálicos básicos, sais metálicos imobilizados em hidróxidos, bases sólidas orgânicas, óxidos básicos suportados em materiais de elevada área de superfície e alcóxidos alcalino-terrosos <sup>[55]</sup>.

Actualmente, entre o grupo de resinas de troca iónica mais promissoras quando se fala da redução do índice de acidez de gorduras animais e óleos usados, estão a Amberlyst 15, a Amberlyst 70 e a Amberlyst BD20 <sup>[39]</sup>. Para tirar o maior proveito destes catalisadores a *Bayer Technology Services* desenvolveu um sistema versátil pois pode ser adaptado para lidar com diversas quantidades de ácidos gordos livres através da adição de reactores em série (Figura 4.8). Para concentrações baixas de FFA um reactor catalítico é suficiente

para reduzir a concentração de FFA até 0,1%. Uma configuração de 2 estágios será adequada para matérias-primas com um conteúdo de FFA entre os 10 e os 20%. No caso de um terceiro estágio de reacção, as matérias-primas com concentrações de FFA de até 100 % em peso podem ser directamente esterificadas.

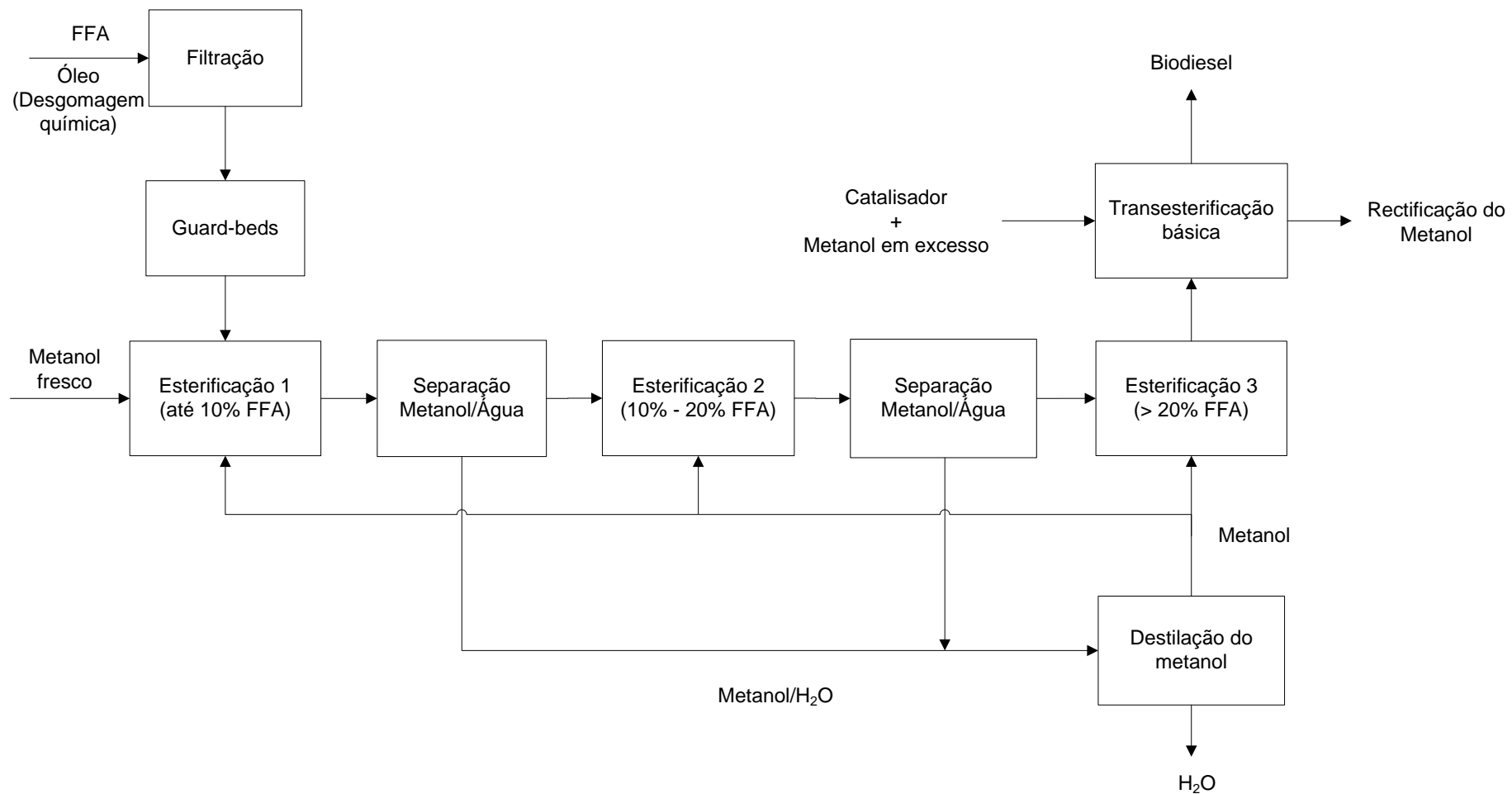
Após cada estágio de reacção, a água é removida por evaporação juntamente com a maior parte do excesso de metanol. O volume húmido de metanol resultante é seco por destilação antes de ser reciclado e reutilizado para esterificação adicional de FFA fresco. No caso de utilização de estágios de reacção múltipla, o metanol não será removido após o último estágio. O produto da esterificação final, incluindo o excesso de metanol, poderá ser directamente enviado para uma unidade de transesterificação. Isto reduzirá a necessidade de metanol na transesterificação e, além disso, reduzirá a necessidade de energia para a secagem do metanol <sup>[56]</sup>.

O óleo após filtração passa por *guard-beds* com a finalidade de remover algumas partículas remanescentes ou compostos como gomas e metais que poderão prejudicar o desempenho do catalisador sólido usado na esterificação bem como reduzir o tempo de vida útil do mesmo. Geralmente, utilizam-se resinas de troca iónica por serem muito eficazes no processo de filtração e adsorção <sup>[57]</sup>.

Algumas das vantagens que se conseguem com a utilização deste tipo de configuração estão enumeradas abaixo:

- Complementa a desgomagem convencional
- Aumenta o tempo de vida útil do catalisador da transesterificação
- Reduz os contaminantes que contribuem para os desvios às especificações de qualidade do biodiesel (NP EN 14214:2014)

A Tabela 4.2 sintetiza as vantagens e desvantagens das diversas tecnologias disponíveis como pré-tratamento do processo tradicional de obtenção do biodiesel.



**Figura 4.8** – Esquema das etapas de um processo de esterificação heterogéneo <sup>[57]</sup>.

**Tabela 4.2** – Vantagens e desvantagens das tecnologias usadas como pré-tratamento na produção de biodiesel.

<b>Tecnologias</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<b>1) Esterificação Enzimática</b>	Lipase imobilizada em hidrotalcite, zeólitos, resina <i>amberlyst</i>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Adequada para matérias-primas até 100% FFAs</li> <li>2. Baixas temperaturas de reacção (10-35 °C)</li> <li>3. Elevadas conversões</li> <li>4. Catalisador reciclável</li> <li>5. Não forma sabões</li> <li>6. Reduz o uso de metanol</li> <li>7. Elevada pureza do glicerol</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Custo elevado das enzimas</li> <li>2. Potencial desactivação da enzima por álcoois como o metanol</li> <li>3. Limitações difusionais</li> <li>4. Reacção mais lenta do que em 4) (a baixas temperaturas)</li> </ol>
<b>2) Condições Supercríticas</b>	Não se aplica	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Adequada para matérias-primas até 100% de FFA</li> <li>2. Não necessita de catalisador</li> <li>3. Elevada pureza do glicerol</li> <li>4. Rendimentos elevados</li> <li>5. Reacção rápida</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Temperaturas muito elevadas (300 °C)</li> <li>2. Pressões muito elevadas (30 MPa)</li> <li>3. Custos energéticos elevados</li> <li>4. Razão molar metanol/óleo muito elevada</li> <li>5. Custo elevado dos equipamentos</li> </ol>
<b>3) Neutralização Física</b>	Não se aplica	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Matérias-primas até 10% de FFA</li> <li>2. Reduz consumo de reagentes (soda cáustica e ácido cítrico)</li> <li>3. Não forma sabão</li> <li>4. Produção directa de FFA sem a etapa de <i>soapstock splitting</i></li> <li>5. Possibilita expansão para novo mercado</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Mais equipamento/Maior área</li> <li>2. Resíduo das terras de branqueamento</li> <li>3. Subproduto com elevada acidez (menores margens em relação ao Biodiesel)</li> <li>4. Custos energéticos e de operação elevados</li> </ol>
<b>4) Neutralização e desgomagem</b>	Não se aplica	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Baixo teor de gomas</li> <li>2. Reduz custos operacionais em relação a 3), 7) e 1)</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Matérias-primas até 2% em FFA</li> <li>2. Subproduto de baixo valor (<i>soapstock</i>)</li> </ol>

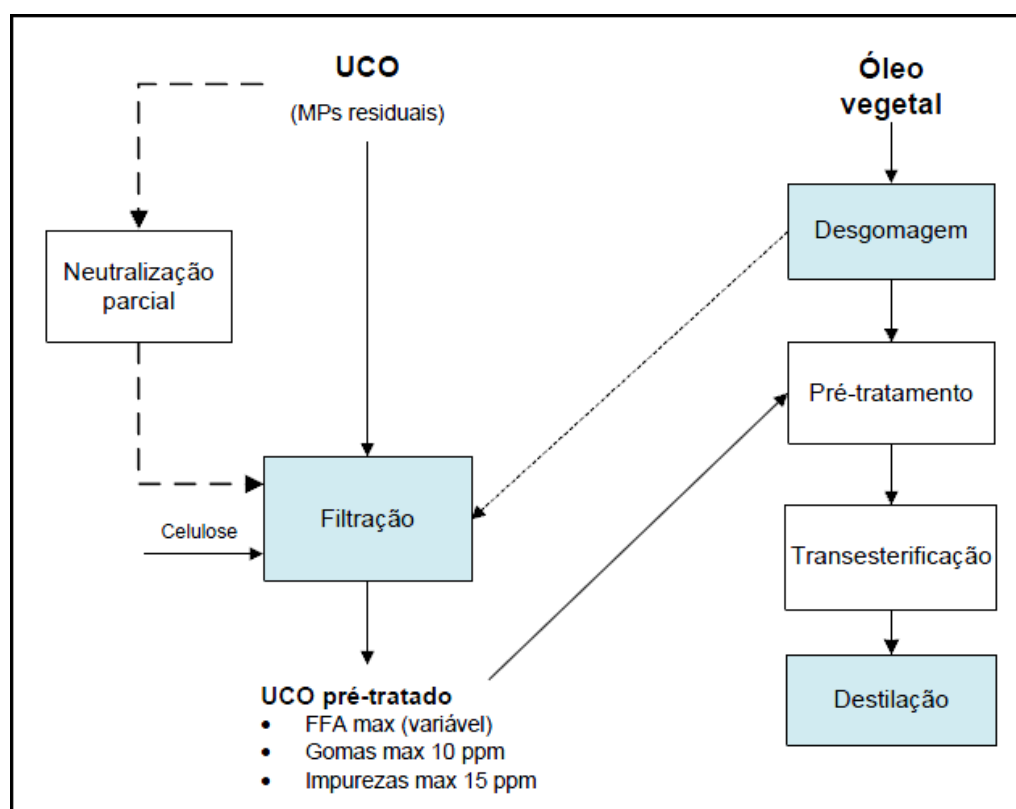
Tecnologias	Catalisador	Vantagens	Desvantagens
5) Neutralização Alcoólica	Zinco metálico Cloreto de zinco Soda cáustica Metilato de sódio	1. Adequada a matérias-primas até 5% de FFA 2. Aproveitamento de subproduto da transesterificação 3. Baixo consumo de vapor 4. Isenta de efluentes e água 5. Menor volume de equipamentos em relação a 4), 6) e 7). 6. Reduz os contaminantes no biodiesel 7. Diminui o conteúdo de esteróis no biodiesel	1. Menor flexibilidade em termos de expansão de mercado 2. Reacção lenta
6) Esterificação Ácida Homogénea	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentrado, ácido p-toluenosulfónico	1. Adequada a matérias-primas com mais de 10% de FFA 2. Catalisadores ácidos mais baratos do que 7) 3. Atinge rendimentos mais elevados do que 7)	1. Elevadas temperaturas e pressões para se atingir elevados rendimentos 2. Equipamento resistente à corrosão 3. Difícil separação do catalisador 4. Requer equipamentos de rectificação 5. Efluentes perigosos
	PP-MEC	1. Adequada para matérias-primas com elevado teor de FFA (>70%) 2. Catalisador não corrosivo 3. Baixos tempos de reacção (5-15 min) 4. Baixas perdas de rendimento	1. Necessita de temperaturas (250 °C) e pressões (68 bar) elevadas 2. Matérias-primas com, no máximo, 0,2% de humidade
7) Esterificação Ácida Heterogénea	Óxidos metálicos, Resinas de permuta iónica, ZnO/I <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> =SO <sub>2</sub> , Sr/ZrO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> =SO <sub>2</sub> , zeólitos	4. Adequada a matérias-primas com mais de 10% de FFA 5. Catalisador menos corrosivo do que 6) 6. Menos tóxico para o ambiente do que 6) 7. Evita formação de sabão 8. Fácil separação do catalisador	6. Ocupa maior área do que 4) e 5) 7. Reacção mais lenta do que 6) 8. Uso de metanol em excesso para atingir conversões elevadas 9. Requer recuperação de metanol 10. Substituição de <i>guard-beds</i> e resina



## 4.7 Tratamentos adicionais das matérias-primas e produto acabado

O foco deste trabalho será dado às diferentes tecnologias de pré-tratamento de matérias-primas usadas na produção de biodiesel, mas alguns aspectos considerados relevantes acerca dos demais processos envolvidos na produção de biodiesel serão também abordados.

As matérias residuais, pelas características já salientadas no Capítulo 3, devem ser sujeitas a uma operação de filtração para remoção da matéria em suspensão e outros contaminantes, antes de darem entrada no pré-tratamento. Dependendo da finalidade à qual se destina, o produto acabado pode ainda necessitar de uma etapa de destilação.



**Figura 4.9** - Esquema das etapas de tratamento de UCOs e óleo vegetal antes do pré-tratamento.

A “neutralização parcial”, leia-se neutralização e desgomagem da IBEROL, apresenta-se como uma alternativa no caso de se usarem UCOs com teor de FFA superior a 5% (os mais comuns no mercado), caso contrário, estes passam apenas por uma filtração para remover impurezas e são em seguida misturados com os óleos vegetais desgomados sendo posteriormente enviados para o pré-tratamento.

### ***Filtração***

Todos os pré-tratamentos descritos neste capítulo têm associada uma unidade de tratamento a operar em contínuo (filtração), procedimento vulgarmente usado para separar as impurezas presentes nos MPRs. Este processo que antecede o pré-tratamento dos óleos e gorduras é benéfico na medida em que reduz, significativamente, os níveis de pigmentos, enxofre, fósforo e ajuda a separar algumas partículas sólidas indesejáveis, assegurando um bom rendimento e eficiência operacional a jusante no processo de produção de biodiesel. Durante a filtração o óleo é tratado com celulose, sílica gel ou terras de branqueamento dependendo das características das matérias residuais. No presente estudo considerou-se a celulose como meio filtrante em todas as tecnologias. A escolha da celulose teve em conta o facto de o produto não estar destinado ao mercado alimentar e o facto de apresentar um preço mais acessível do que os restantes materiais.

Algumas vantagens do uso de filtros de celulose em detrimento do uso de terras de branqueamento, são:

- Redução do consumo específico de celulose até 70% em relação às terras de branqueamento;
- Redução das quantidades de resíduo de celulose a ser tratado;
- Redução do consumo de energia;
- Redução da humidade residual no bolo de filtração;
- Aumento da eficiência (devido á elevada capacidade de retenção) <sup>[58]</sup>.

### ***Destilação do biodiesel***

Quando se produz biodiesel a partir de resíduos, devido às suas características, nem sempre é possível garantir que o produto final atenderá às especificações da norma NP EN 14214:2014. O que não significa, no entanto, que os parâmetros definidos pela norma do biodiesel não possam ser alcançados. O pós-tratamento mais eficiente nestes casos é a destilação, a fim de remover os contaminantes não voláteis, tais como esterol-glicosídeos, fosfolípidos, sabões, dímeros, polímeros e sais inorgânicos.

Os UCOs contêm cerca de 24% de compostos polares na sua composição, logo ao serem transesterificados vão originar um biodiesel com elevada viscosidade. A destilação permite diminuir a viscosidade mas, ao mesmo tempo, verifica-se uma diminuição na estabilidade oxidativa (os UCOs já apresentam a estabilidade baixa pois os anti-oxidantes foram degradados em parte nos processos de fritura), pois os tocoferóis (anti-oxidantes naturais) não são destilados e permanecem no resíduo da destilação. Torna-se, assim, necessária a adição de anti-oxidantes sintéticos para atingir o limite mínimo de 8 horas de estabilidade oxidativa, imposto pela norma do biodiesel. Por outro lado, a destilação melhora as propriedades a frio do biodiesel (*Cloud Point* e *Cold Filter Plugging Point*), devido à remoção dos mono, di-glicerídeos e esterol-glicosídeos durante o processo de destilação, aumentando assim o teor em ésteres que de outra forma poderiam ser inferiores a 96,5%, limite inferior para o parâmetro indicado <sup>[59]</sup>.

Apesar dos custos de operação elevados, se pensarmos num futuro em que as normas tendem a ser cada vez mais rigorosas, a destilação é um processo capaz de assegurar a produção de um biodiesel dentro de especificação.

## **5. Estudos de aumento de capacidade da unidade de neutralização e desgomagem**

No âmbito da melhoria e modificação das unidades existentes, destaca-se o estudo do aumento de capacidade de produção de óleo neutro na Unidade de Neutralização e Desgomagem da IBEROL. Fazer o *revamp* de uma unidade já existente para uma de maior capacidade é muitas vezes uma abordagem de custo-benefício para ganhar capacidade incremental, e é frequentemente a opção com o menor custo de investimento. No entanto, é fácil subestimar os custos iniciais de um projecto de *revamping*, principalmente se o estado e capacidade dos equipamentos existentes não são bem conhecidos. Nesse sentido, é essencial fazer uma identificação minuciosa dos *bottlenecks* do sistema com o intuito de encontrar soluções para os mesmos, mantendo quase inalterados os custos inerentes ao funcionamento da unidade.

### **5.1 Full Revamping da neutralização e desgomagem**

Inicialmente estava previsto um *full revamping* da unidade de neutralização e desgomagem actual que permitiria aumentar a capacidade para a produção total (620 tpd). Contudo, a proposta solicitada apresentava valores de investimento muito semelhantes aos que tinham, previamente, sido fornecidos para a instalação de uma nova neutralização e desgomagem. Tendo em conta a substituição de equipamentos, que teria de ser quase total, e os custos de manutenção associados ao *full revamping*, a aquisição de uma nova neutralização e desgomagem evidenciou-se mais vantajosa economicamente.

### **5.2 Experiências de neutralização e desgomagem na unidade fabril**

Ao longo do período de estágio, quando reunidas as condições, foram realizadas experiências na Unidade de Neutralização e Desgomagem da IBEROL com o objectivo de aferir se seria possível um *revamping* para aumento de capacidade da mesma. Nos ensaios realizados foram testadas algumas variações de parâmetros como o caudal e a incorporação de matérias-primas, durante diferentes períodos, para averiguar a existência de pontos limitantes no processo e apresentar soluções que permitam ultrapassar essas limitações.

O *revamping* da unidade de neutralização e desgomagem para aumento de capacidade pressupõe uma melhoria do consumo específico de electricidade. A melhoria do consumo específico de vapor não é garantida pois o aumento do caudal implica um *bypass* ao economizador (por motivos de perda de carga), logo o gasto de vapor para aquecimento da corrente de óleo vai aumentar.

Espera-se que as alterações necessárias ao aumento de capacidade sejam de fácil execução e não impliquem uma modificação relevante na configuração existente, para que possam ser implementadas durante uma das paragens programadas da fábrica <sup>[59]</sup>. De referir ainda, que as experiências realizadas foram bastante conservadoras, uma vez que não se excederam os 1,5% de acidez à entrada. Por questões de confidencialidade a descrição das experiências bem como os resultados obtidos foram remetidos para anexo (Anexo A1).

## 6. Metodologia de análise de propostas

Pretende-se com este trabalho avaliar as possibilidades de pré-tratamento de novas matérias-primas com acidez livre elevada e estudar a melhor configuração para a sua adaptação à Unidade de Produção de Biodiesel. Tendo em vista os actuais e potenciais clientes da IBEROL, de modo a satisfazer as necessidades totais, a solução passa por manter a actual Unidade de Neutralização e Desgomagem (sujeita a alterações) em paralelo com o novo pré-tratamento, assegurando desta forma a introdução de matérias-primas alternativas sem comprometer o negócio secundário de venda de óleo neutro.

Em primeiro lugar, é importante referir que algumas tecnologias descritas no Capítulo 4 foram excluídas do estudo económico por apresentarem características que não se adequam ao funcionamento à escala industrial (Tecnologias F e G do Anexo A2).

O modelo desenvolvido em *Microsoft Office Excel* tem por base dados de propostas (A a E) solicitadas a cinco fornecedores, de acordo com as tecnologias de pré-tratamento de matérias-primas com elevada acidez que se encontram disponíveis no mercado. Cada uma delas engloba o valor referente à filtração, à desgomagem química e ao pré-tratamento, bem como os respectivos consumos específicos.

O presente estudo foi realizado considerando uma capacidade de produção de 80 000 ton/ano para o pré-tratamento e de 70 000 ton/ano para a produção de óleo neutro, que seguem, em parte, para a transesterificação sendo que o restante destina-se a venda a terceiros.

### 6.1 Pressupostos do cenário base

Começou por se definir um **cenário base (CB)** com os parâmetros de acidez e de % de incorporação (Tabela 10.3 do Anexo A3), de acordo com a previsão para a actividade de 2015.

A acidez do óleo à entrada é dada pela proporção entre a acidez das MPRs e a incorporação. Para a tecnologia A existe um limite de incorporação de MPRs, pois não permite elevada acidez à entrada. Os restantes pré-tratamentos não apresentam esta limitação tornando-se, assim, apropriados para quantidades mais elevadas de FFAs.

As perdas dos óleos vegetais<sup>[60]</sup> foram calculadas através da fórmula empírica habitualmente usada na fábrica de biodiesel para estimar as perdas de óleo durante o processo, de acordo com:

$$\text{Perdas (\%)} = 2 \times \text{FFA(\%)} + 1 \quad (\text{Equação 1})$$

As perdas do processo foram consideradas em separado uma vez que o óleo neutro destinado a venda a terceiros não pode ser proveniente de matérias residuais (requisito imposto pelos compradores/clientes). Por outro lado, são consideradas perdas directas da acidez nas MPRs como simplificação, resultando da proporção, perdas para o biodiesel produzido a partir da mistura de óleos vegetais e matérias residuais. Na Tabela 10.4 do Anexo A3 apresentam-se os valores considerados.

Para contabilização dos proveitos e custos operacionais usaram-se os valores de consumos específicos definidos em cada proposta, bem como os valores típicos de operação da transesterificação, retirados das folhas de registo diário da fábrica de biodiesel expressos no Anexo A3, Tabela 10.5.

Para além do óleo neutro para venda a terceiros já mencionado, foram considerados também como proveitos a glicerina não *kosher*, o *soapstock* inerente à desgomagem de cada pré-tratamento, bem como o *soapstock* que resulta da neutralização e desgomagem actual e os ácidos gordos. As propostas C,D e E distinguem-se das restantes pois têm a mais-valia de permitirem o aproveitamento da corrente de ácidos gordos da transesterificação, atribuindo uma valorização extra de 1 TdB (prémio TdB) ao biodiesel produzido a partir deste subproduto, considerado residual.

## 6.2 Pressupostos assumidos para o cálculo dos Custos fixos e Custos variáveis

### *Investimento*

O investimento é composto por três parcelas: equipamentos, serviços e instalação. As propostas não contemplam os valores de investimento relativos à instalação e montagem dos pré-tratamentos pelo que foi atribuído um valor fixo, baseado na literatura existente para este tipo de processos, de forma a uniformizar todas as propostas. Tomemos como exemplo as

tecnologias A,C e D. Estas requerem um maior número de equipamentos e exigem infraestruturas mais robustas do que a tecnologia B, no entanto ao nível do controlo e programação a exigência é maior neste último caso. Assim, com a atribuição de um valor comum a todas as propostas tem-se uma melhor base de comparação.

Cada pré-tratamento, à excepção do A, tem associada uma desgomagem para remoção das gomas presentes nos óleos. Apesar de os valores para a etapa de desgomagem estarem contemplados nas propostas, estes não consideram a sua instalação numa zona ATEX, isto é, zona de atmosfera explosiva. Por atmosfera explosiva entendem-se atmosfera constituída por misturas de ar com substâncias inflamáveis (gases, vapores, poeiras), nas quais, após a ignição, a combustão se propague a toda a mistura não queimada <sup>[61]</sup>. Assim, uma desgomagem adaptada para este tipo de atmosfera não exigiria um novo espaço para instalação, na medida em que seria possível instalá-la no interior da fábrica de biodiesel. Desta forma, numa posterior abordagem aos fornecedores seleccionados estes valores teriam de ser reajustados. Considerou-se também o investimento numa nova torre de refrigeração de acordo com as necessidades de água de refrigeração para cada um dos pré-tratamentos. Ao valor apresentado na proposta E acresce um montante para adaptação de tubagens e tanques (disponíveis no parque de tanques da IBEROL) para armazenamento do catalisador respectivo.

### ***Margens e Custos Variáveis Industriais***

Foi desenhado um outro modelo para o cálculo das margens e custos variáveis industriais (CVIs). Quando falamos em custos industriais estamos a referir-nos, geralmente, a matérias-primas, utilidades, nomeadamente, energia, vapor e água de refrigeração e matérias subsidiárias consumidas durante o processo, essenciais para se perceber quanto custou à empresa o fabrico do seu produto.

As margens para o biodiesel, óleo neutro e óleo neutro com MPRs foram calculadas com base no orçamento previsto para a actividade de 2015 e assumindo os preços nacionais praticados em 2014. Para cada uma das tecnologias foram obtidos resultados, que por questões de confidencialidade só se encontram disponíveis em anexo (Tabela 10.6 do Anexo A4).

Para além dos critérios económicos, que quantificam o investimento que terá de ser feito e permitem calcular o tempo em que esse capital será recuperado, sendo portanto determinantes para a selecção da tecnologia, estabeleceram-se também critérios técnicos ou qualitativos (Tabela 10.14 do Anexo A6). Estes últimos serão apenas usados em caso de



diferente perfil de MPRs a utilizar e de desempate entre tecnologias que apresentem resultados económicos muito próximos. A descrição detalhada dos critérios técnicos será dada mais à frente neste trabalho.

### **6.3 Cenários com maior incorporação de MPRs**

Após a criação do modelo para o cenário base, foram elaborados vários potenciais cenários estratégicos para a IBEROL, que por questões de confidencialidade serão remetidos para anexo (Anexo A5).

### **6.4 Análise económica das propostas**

A análise económica da implementação de um pré-tratamento com vista à incorporação de matérias-primas residuais e aproveitamento de subproduto da produção de biodiesel foi realizada com base nos pressupostos que se descrevem de seguida.

Numa análise de projectos industriais o horizonte temporal, usualmente, varia entre cinco e vinte anos. Para este projecto o tempo de vida útil estimado para os equipamentos foi de 8 anos, considerando 2016 o ano zero, ou seja, o ano em que é efectuado o investimento. A amortização do investimento é efectuada durante a sua vida útil. A taxa de inflação corresponde à variação percentual do índice de preços durante um determinado período relativamente ao registado num período anterior. Geralmente, é calculada anualmente e para efeitos desta análise, dada a conjuntura económica em que se enquadra, tem-se inflação nula <sup>[62]</sup>. Considerou-se ainda para esta análise a taxa de imposto, cujo valor é de 25% de acordo com dados do INE<sup>i</sup> e a taxa de juro de 11,5% de acordo com o IAPMEI<sup>ii</sup>.

Definiu-se uma taxa de 3% da parcela do investimento correspondente ao equipamento para efeitos de cálculo do custo da manutenção anual de modo a garantir o correcto funcionamento da unidade de pré-tratamento.

---

<sup>i</sup> Instituto Nacional de Estatística

<sup>ii</sup> Instituto de Apoio às Pequenas e Médias Empresas e à Inovação

Actualizaram-se as componentes proveitos e manutenção com a taxa de inflação definida. Após a determinação dos proveitos e custos de processamento associados aos pré-tratamentos, foi necessário calcular os resultados antes dos juros e impostos, EBIT<sup>iii</sup>. A este valor deduziu-se a taxa de imposto (EBIT(1-t)) para posterior determinação dos *Free Cash-Flows* de cada proposta (FCF pré-tratamento).

Considerou-se um *Free Cash-Flow* actual (FCF actual) que engloba a margem prevista para 2015 em relação à venda de biodiesel e à venda de óleo neutro livre de impostos, tendo este sido deduzido no *Free Cash-Flow* de cada pré-tratamento. Assim, devido às propriedades aditivas dos *cash-flows*, da diferença entre FCF pré-tratamento e FCF actual resulta o *Free Cash-Flow* diferencial (FCF diferencial) que, posteriormente, é actualizado e vai ser usado para efeitos do cálculo do Valor Actual Líquido (doravante denominado VAL). Os *Free Cash-Flows* diferenciais são, então, actualizados para o ano de investimento (ano zero) com a taxa de actualização que é composta por três parcelas, a taxa de rendimento real, que corresponde à remuneração real sem risco; a taxa referente ao prémio de risco, que corresponde à taxa que varia com a evolução económica, financeira, global e sectorial do projecto, bem como com o montante total envolvido no projecto e por último a taxa de inflação tendo-se obtido o valor de 12% para a taxa de actualização, que exprime o custo de oportunidade do capital para o mesmo risco do projecto <sup>[63]</sup>.

**Tabela 6.1** – Pressupostos assumidos para a determinação da avaliação do investimento.

<b>Tempo de avaliação de projecto</b>	
8 anos	
<b>Considerações Gerais</b>	
<b>Taxa de inflação</b>	0%
<b>Taxa impostos</b>	25%
<b>Custo juro</b>	11,5%
<b>Taxa actualização VAL</b>	12%
<b>Manutenção</b>	3%

Após a actualização dos *cash-flows*, determinaram-se os *cash-flows* acumulados onde o valor correspondente ao último ano de projecto (2024) é igual ao VAL permitindo assim analisar o valor actual (no arranque do projecto) dos *cash-flows* gerados no futuro e, consequentemente, o valor do projecto.

<sup>iii</sup> *Earnings Before Interest and Taxes*

## 6.5 Avaliação do investimento

A avaliação económica constitui um importante factor na determinação da viabilidade de implementação de uma instalação fabril. Esta análise prevê, com base na análise de valores futuros, se os capitais investidos serão reembolsados, de tal forma que as receitas excedam as despesas efectuadas, gerando, desta forma, lucro. É, também, esta informação que permite a rejeição ou a aceitação de um projecto face a outros, isto é, possibilita a tomada de decisão <sup>[64]</sup>. Existem vários critérios de avaliação da viabilidade económica de um projecto, podendo estes ser de natureza financeira, social ou operacional. No presente estudo, serão abordados critérios de natureza financeira, mais especificamente o Valor Actual Líquido, a Taxa Interna de Rentabilidade e o Tempo de Recuperação de Capital, bem como critérios de natureza operacional, isto é, será realizada uma avaliação qualitativa das diversas tecnologias.

Como já foi referido, a realização ou não de um projecto depende essencialmente da sua capacidade de gerar fluxos financeiros (receitas) num futuro mais ou menos próximo, de modo a cobrir as despesas efectuadas com a implementação e funcionamento. A esses fluxos anuais ao longo do período de vida do projecto convencionou-se chamar de *Cash-Flow*. Por conseguinte, todos os critérios de avaliação económica citados em cima são calculados com base nos valores de *cash-flows*.

### ***Free Cash-Flow***

O cálculo do *Free Cash-Flow* (FCF) foi efectuado através da seguinte equação:

$$FCF_{\text{pré-tratamento}} = EBIT (1 - t) + \text{Amortizações} - \Delta NFM - CAPEX \quad (\text{Equação 2})$$

Onde,

EBIT (*Earnings Before Interest and Taxes*) - Resultados antes de juros e impostos;

$t$  - Taxa de impostos;

CAPEX (*Capital Expenditure*) - Investimento;

NFM - Necessidades de fundo de maneio.

Por sua vez, o EBIT é calculado através da seguinte expressão:

$$EBIT = \text{Proveitos} - \text{Custos fixos} - \text{Custos variáveis} \quad (\text{Equação 3})$$

### ***Perpetuidade***

O termo perpetuidade refere-se ao valor que o projecto terá após o período projectado. Ao considerar a continuidade do projecto por tempo indefinido, o valor residual será dado pelo cálculo do valor presente da perpetuidade <sup>[65]</sup>.

$$\text{Perpetuidade} = \frac{CF_{n+1}}{(r - g)} = \frac{(1 + g)CF_n}{(r - g)} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde,

$CF_{n+1}$  – *Cash-Flow* do ano após o término do projecto

$g$  – Taxa de crescimento constante

$r$  – Taxa de Actualização

A taxa de crescimento constante é obtida através da soma da taxa de crescimento real com a taxa de inflação, ambas consideradas nulas neste projecto.

### ***Valor Actual Líquido***

O valor actual líquido corresponde ao somatório dos fluxos financeiros actualizados do ano zero ao ano  $k$ . se o VAL for positivo, os valores gerados pelo projecto são superiores ao investimento inicial  $C_0$  – o investimento é rentável. Entre dois projectos A e B, é preferível o que tiver um VAL superior.

$$VAL = \sum_{k=0}^n \frac{CF_k}{(1 + r)^k} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde,

$n$  – Número de anos do projecto de investimento (Inclui a componente de investimento, exploração e desinvestimento);

$K$  – Corresponde à diferença entre o ano em análise e o ano de investimento, sendo  $K = 0$  o ano de investimento;

$CF_K$  – *Cash-Flow* do período  $K$  (Inclui a componente de investimento, exploração e desinvestimento);

$r$  – Taxa de Actualização.

A taxa de actualização, também conhecida por custo de oportunidade do capital ou taxa mínima de rentabilidade do projecto, não é mais do que a rentabilidade que o investidor exige

para implementar um projecto de investimento e irá servir para actualizar os *Cash-Flows* gerados pelo mesmo.

A taxa de actualização é constituída por três componentes (taxas):

$$r = [(1 + r_1) \times (1 + r_2) \times (1 + r_3)] - 1 \quad (\text{Equação 6})$$

Onde,

$r_1$  – Rendimento real: Corresponde à remuneração real desejada para os capitais próprios (normalmente utiliza-se a taxa de remuneração real de activos sem risco);

$r_2$  – Prémio de risco: Consiste no prémio anual de risco. Corresponde à taxa dependente da evolução económica, financeira, global e sectorial do projecto, bem como ao montante total envolvido no projecto;

$r_3$  - Inflação: Taxa de inflação.

### ***Taxa Interna de Rentabilidade***

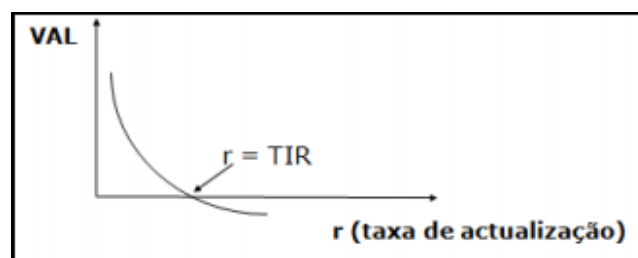
A Taxa Interna de Rentabilidade (TIR) representa a taxa máxima de rentabilidade do projecto. De outra forma, corresponde à taxa  $r$  para a qual o VAL é nulo e calcula-se iterativamente segundo a fórmula:

$$\sum_{K=0}^n \frac{CF_K}{(1 + TIR)^K} = 0 \quad (\text{Equação 7})$$

$TIR > r$  Implica que o VAL > 0; o projecto consegue gerar uma taxa de rentabilidade superior ao custo de oportunidade do capital, pelo que estamos perante um projecto economicamente viável.

$TIR < r$  Implica que o VAL < 0; o projecto não consegue gerar uma taxa de rentabilidade superior ao custo de oportunidade do capital, pelo que estamos perante um projecto economicamente inviável <sup>[66]</sup>.

Relação entre o VAL e a TIR:



**Figura 6.1** - Representação gráfica da relação entre o VAL e a TIR. (Adaptado de [www.iapmei.pt](http://www.iapmei.pt)) <sup>[66]</sup>.

### ***Período de recuperação do capital (Payback time)***

Este critério destina-se a determinar o tempo (meses ou anos) em que ocorre a recuperação do investimento inicial, ou seja, é o tempo necessário para que as receitas geradas e acumuladas recuperem as despesas em investimento realizadas durante o período de vida do projecto.

Matematicamente pode ser expresso pela equação:

$$PRI = \frac{\sum_{K=0}^n \frac{\textit{investimento}_K}{(1+r)^K}}{\frac{\sum_{K=0}^n \frac{CF_k}{(1+r)^K}}{n}} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde,

$\textit{Investimento}_k$  - Investimento do período k

$CF_k$  – *Cash-Flow* do período k

n – número de anos do projecto

r – Taxa de Actualização

Trata-se de um critério de avaliação de risco, sendo, por princípio, mais atraentes os projectos que permitam uma recuperação em menor tempo <sup>[66]</sup>.

A título de exemplo apresentam-se os mapas de *cash-flows* relativos ao cenário base para as propostas C e D, que por questões de confidencialidade foram remetidos para o Anexo A7.

## 6.6 Análise de sensibilidade

A análise de sensibilidade é uma ferramenta que pode ser utilizada para decisão e que determina qual a viabilidade ou sucesso de um determinado projecto, quer ele seja de investimento, de reorganização empresarial, relacionado com o lançamento de um novo produto ou mesmo a antevisão do eventual sucesso num novo mercado.

Desta forma, efectuou-se um estudo com o objectivo de determinar o grau de variação dos resultados e dos indicadores de viabilidade do presente projecto face a alterações nas variáveis consideradas mais relevantes para a determinação dessa mesma viabilidade, nomeadamente, variações na margem (por variação quer dos preços de venda, quer dos preços de compra), variações na acidez de matérias-primas, variações nas quantidades vendidas e variações nas quantidades dos *inputs* (utilidades, matérias subsidiárias).

A partir do cenário base foram aplicadas variações dos parâmetros listados na tabela abaixo.

**Tabela 6.2** - Cenários considerados na análise de sensibilidade (C1 a C23).

Cenários	Variação de parâmetro
C1	-20% incorporação MPRs
C2	+20% incorporação MPRs
C3	-20% acidez MPRs
C4	+20% acidez MPRs
C5	-20% margem biodiesel
C6	+20% margem biodiesel
C7	Sem prémio TdB's
C8	Não venda a 3º do excesso de óleo neutro
C9	Incorporação FFA de outra fábrica de Biodiesel
C10	+20% preço ácidos gordos
C11	-20% preço MPRs
C12	+20% preço MPRs
C13	Diminuição de 1% no rendimento da transesterificação
C14	+20% produção de FFA da IBEROL
C15	+20% margem Óleo Neutro
C16	-20% preço Óleos Ácidos
C17	+20% preço Óleos Ácidos
C18	-20% preço vapor
C19	+20% preço vapor
C20	+20% preço electricidade
C21	+20% preço água osmotizada
C22	+20% preço da celulose
C23	Diminuição de 5% no preço da glicerina não <i>kosher</i>

## 6.7 Hierarquização de propostas

Como foi referido anteriormente, a análise das propostas foi efectuada segundo critérios quantitativos e qualitativos. Tendo em conta a dimensão do investimento em causa, é natural que a parte económica apresente um peso muito superior à parte técnica. Outro dos motivos pelo qual se atribui um maior peso à parte económica prende-se com a satisfação técnica de todas as tecnologias para o resultado final, isto é, maior capacidade e possibilidade de utilização de MPRs. Assim, na avaliação final das propostas foi atribuída a ponderação de 80% aos critérios económicos e de 20% aos critérios técnicos.

De acordo com as características das diferentes tecnologias e após estudo dos processos foi possível reunir um conjunto de critérios que provocam impacto aquando da escolha da tecnologia (Figura 6.2). Entre eles estão, a acidez máxima permitida pela tecnologia, a flexibilidade de mercado, isto é, se o processo abre portas a novas áreas de negócio; a área ocupada, ou seja, a dimensão e a quantidade de equipamentos que a tecnologia requer; a segurança, nomeadamente no que diz respeito ao uso de químicos extremamente corrosivos; a necessidade de operador, a produção de efluentes perigosos, o tempo de implementação da tecnologia, a dificuldade de separação do catalisador e a necessidade de equipamentos resistentes à corrosão.

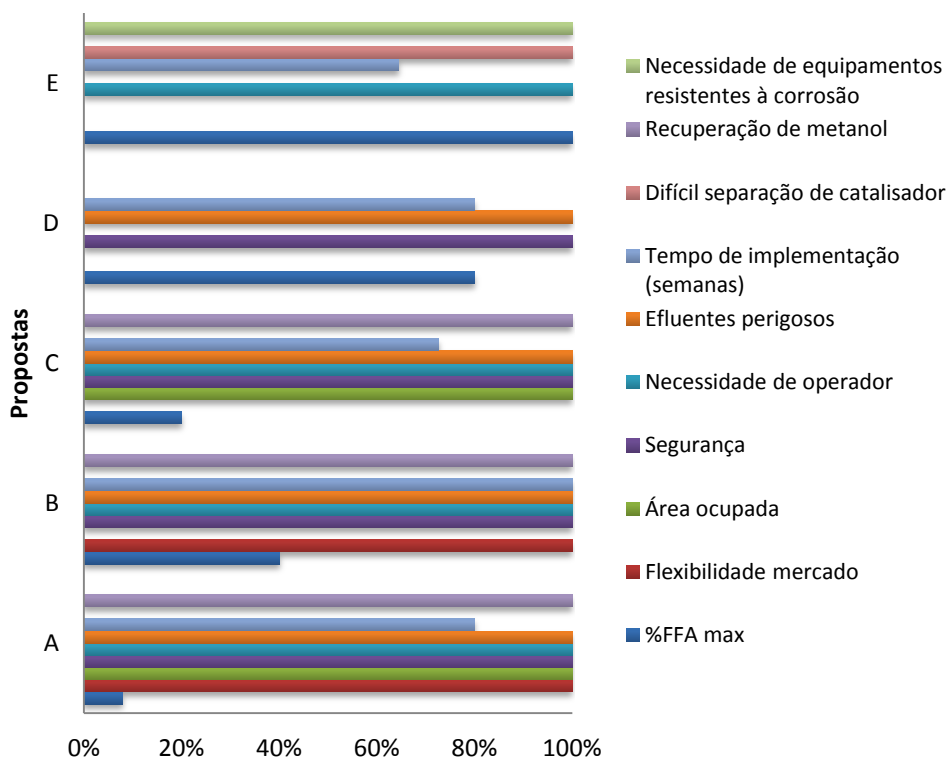


Figura 6.2 - Análise dos critérios técnicos para as propostas de A a E.



## 7. Análise de Resultados

### *Experiências de neutralização e desgomagem na unidade fabril*

Após a realização das experiências concluiu-se que seriam necessárias algumas alterações à Unidade de Neutralização e Desgomagem química actual, executáveis com um baixo investimento. Para os valores de acidez e incorporação habituais (Experiência I do Anexo A1) a resposta do sistema foi, de um modo geral, positiva. Apesar das perdas se encontrarem dentro do esperado, alguns equipamentos não atingiram o seu máximo desempenho como seria de esperar, nomeadamente, os permutadores que necessitariam de uma intervenção para aumento do número de placas. Outras soluções possíveis seriam, o aperto da válvula de sobre pressão para aumentar a pressão à qual o caudal retorna ou a parametrização do variador de frequência do motor da bomba de 50Hz para 60Hz, de modo a que com um caudal de 17 ton/h a bomba não esteja próxima do limite da sua capacidade. Nestas condições, o aumento previsto é de, aproximadamente, 11% na capacidade da neutralização e desgomagem química. Quanto às restantes experiências (II a IV do Anexo A1) mesmo com uma acidez de MPRs de 1,5% o processo apresentou muita instabilidade e uma qualidade final fora de especificação, destabilizando posteriormente a transesterificação. Os melhores resultados foram obtidos passados três dias de experiência, onde a quantidade de sabões foi de cerca de 180 ppm e acidez 0,11%, no dia 3 de Fevereiro de 2015, com redução de caudal para 12 ton/h.

Notar que quanto maior o valor de acidez, sabões e água resultante da combinação de diferentes matérias-primas à saída da neutralização ou directamente à entrada da transesterificação, maiores serão as dificuldades sentidas no processo como era de esperar.

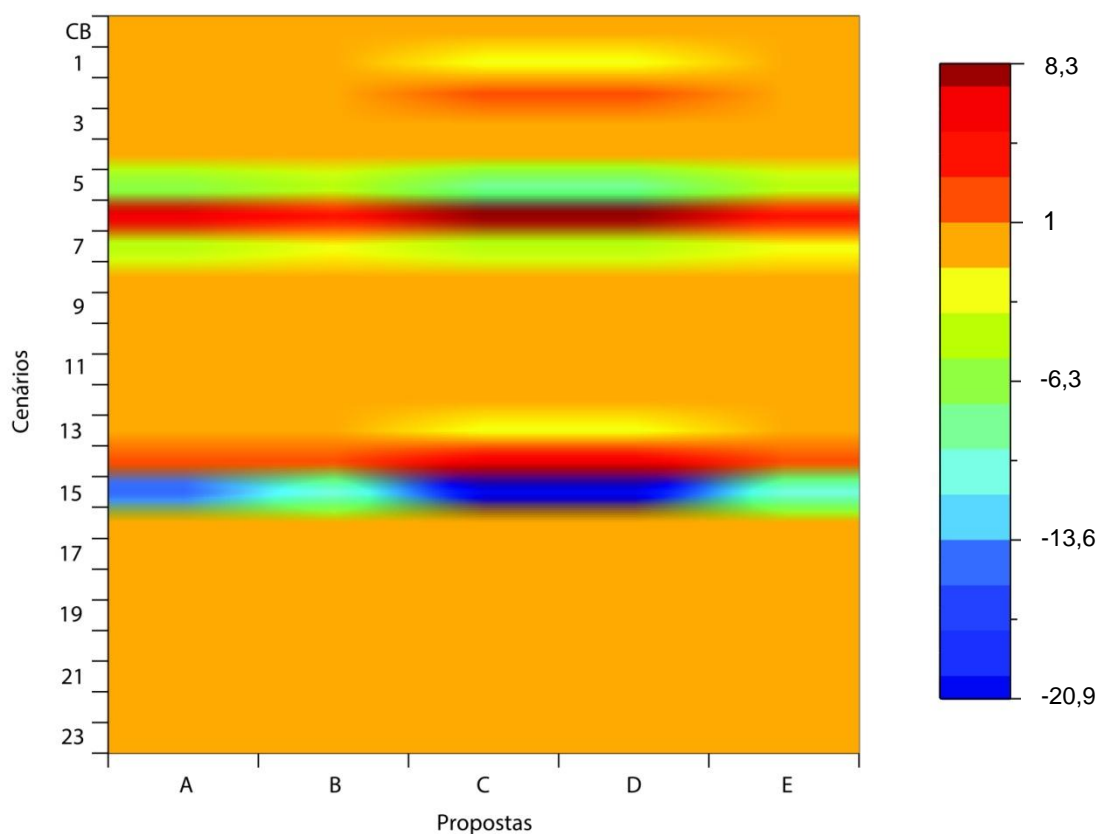
Contudo, este estudo foi muito conservador no que diz respeito à acidez das matérias-primas, pelo que seria importante a realização de mais testes em contínuo.

### *Análise de sensibilidade*

Por conhecimento do processo podemos concluir, antes de mais, que com uma neutralização e desgomagem igual à actual não seria possível ultrapassar os 2% de FFA, combinando a acidez e incorporação das matérias-primas. Contudo, tendo em conta que as margens de óleo neutro para venda a terceiros não são muito elevadas, não compensaria investir numa tecnologia igual, seria apenas uma questão de aumento de capacidade.

Os *cash-flows* diferenciais (diferença entre o *cash-flow* proveniente do investimento e o previsto para a actividade de 2015) resultantes da análise dos cenários C1 a C23, bem como o Valor Actual Líquido (VAL) revelaram-se negativos, à excepção de um cenário (C6: +20% margem biodiesel) como seria de esperar, pelo que não foram considerados relevantes para a selecção do pré-tratamento. A explicação reside no facto destes parâmetros não provocarem tanto impacto na margem bruta como a incorporação de grandes quantidades de matéria-prima residual. É importante ressaltar que o cenário C6, tendo em conta as recentes alterações na legislação no sentido da liberalização do mercado, não é muito provável.

A Figura 7.1 pretende ilustrar o grau de sensibilidade dos parâmetros correspondentes aos 23 cenários considerados na Tabela 6.4 do tópico *Análise de sensibilidade*, comparando-os ao cenário base, para cada uma das propostas (A a E). Na escala, o vermelho escuro corresponde ao melhor cenário e o azul-escuro ao pior. Estes valores encontram-se normalizados pelo VAL do cenário base.

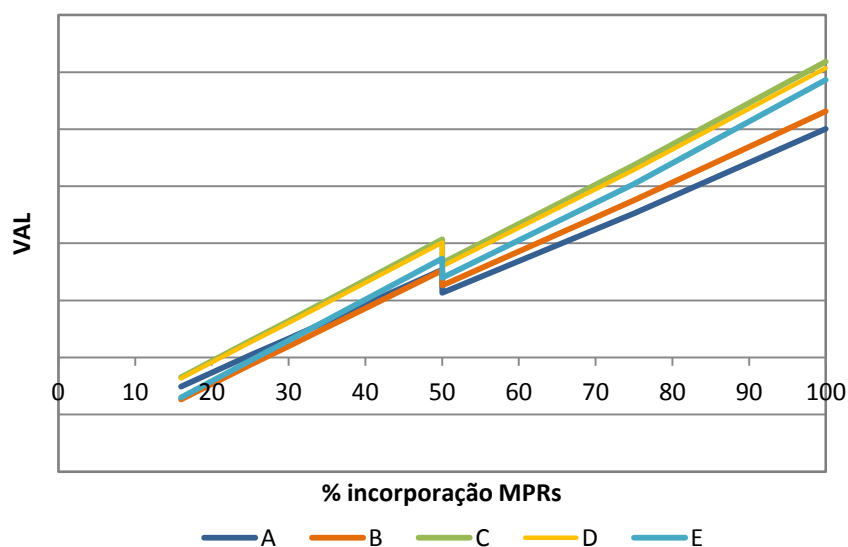


**Figura 7.1** - Resultados da análise de sensibilidade para os cenários C1 a C23.

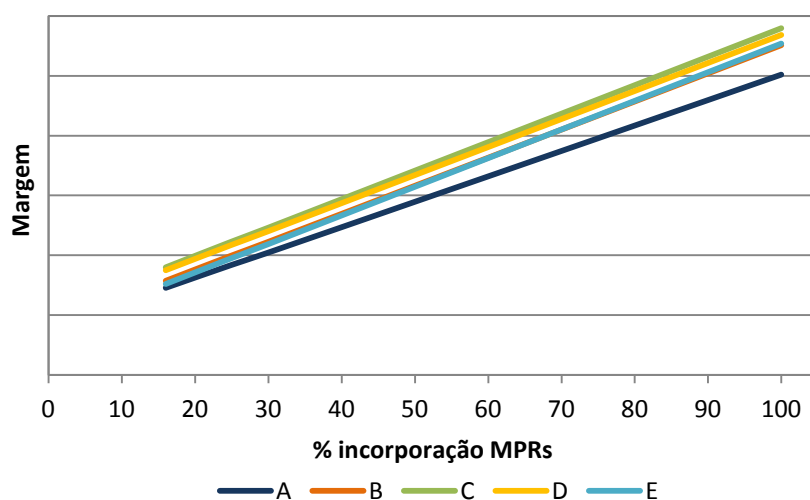
### *Cenários com maior incorporação de MPRs*

Da análise dos cenários estratégicos, que se encontra em anexo, conclui-se que a instalação de um pré-tratamento só compensa para valores de incorporação de MPRs elevados.

Analizou-se, a relação entre a incorporação de MPRs e o VAL, tendo concluído que existe uma dependência linear entre eles como esperado, ou seja, quanto maior a incorporação de MPRs maior o VAL (Figura 7.2).



**Figura 7.2**– Representação do VAL em função da percentagem de incorporação de MPRs, para as propostas de A a E.



**Figura 7.3** - Representação da margem em função da percentagem de incorporação de MPRs, para as propostas de A a E.

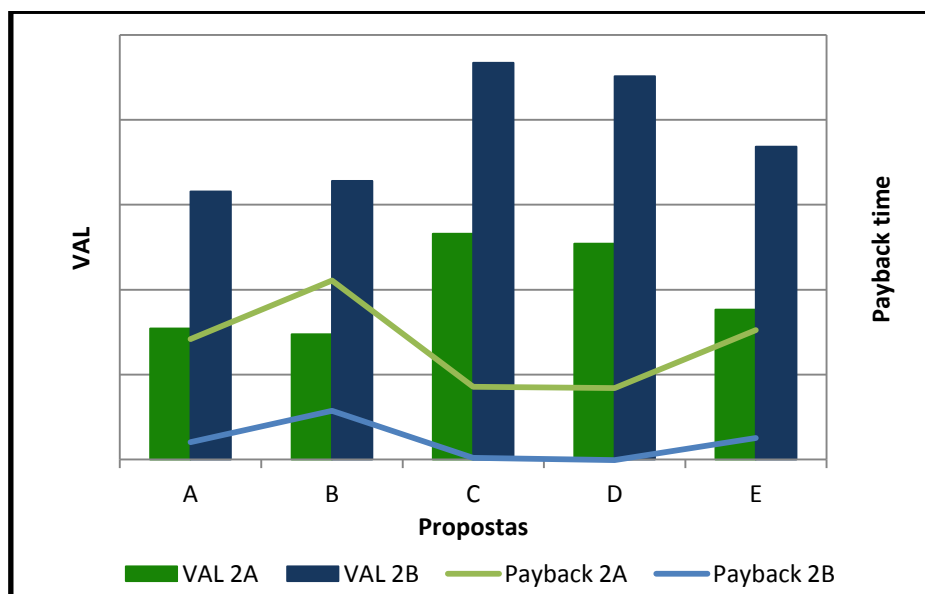
Atendendo à Figura 7.2, a proposta com o maior VAL é a C, seguida da proposta D. A que apresenta menor VAL é a A.

A Figura 7.3 mostra a evolução das tecnologias (A a E) em relação às margens para diferentes percentagens de incorporação de MPRs. Em todos os casos se observa que a margem do biodiesel é tanto maior quanto maior for a incorporação de MPRs.

A proposta C e a D apresentam um comportamento muito semelhante pelo que a selecção da melhor tecnologia deverá basear-se nos critérios técnicos, como já foi referido.

Os valores referentes ao VAL e às margens foram retirados das figuras acima por questões de confidencialidade. A análise mais detalhada será elaborada no Anexo A5. No mesmo anexo encontramos também a análise pormenorizada de dois outros cenários, considerados estratégicos, denominados de **Cenário 1** (1A e 1B) e **Cenário 2** (2A e 2B).

Os resultados dos critérios económicos para o **Cenário 2**, estão condensados na Figura 7.4.



**Figura 7.4** - Representação do VAL e do *Payback time* para o Cenário 2 (2A e 2B).

Pela observação da Figura 7.4 conclui-se que, para ambos os casos (2A e 2B) do **Cenário 2**, as propostas mais atractivas são, mais uma vez, a C e a D, pois apresentam os valores de VAL mais elevados com *payback time* inferior comparativamente às restantes tecnologias.

Quanto ao **Cenário 1** (1A e 1B), este apresenta valores de VAL superiores àqueles que se obtiveram para a proposta A do **Cenário 2**, pelo que o período de recuperação do capital é inferior nos dois casos, como se pode observar na Tabela 10.12 do Anexo A5.

De acordo com a análise económica realizada e com base na avaliação de diferentes cenários, é possível afirmar que as tecnologias C e D são as que apresentariam melhores resultados em termos económicos para a empresa. Devido à proximidade dos valores de VAL e *Payback time* obtidos em ambos os casos, é importante salvaguardar que existem grandes diferenças entre as duas tecnologias, no que toca ao seu *modus operandi*. Tendo em conta os critérios técnicos, já mencionados, conclui-se que a redução do elevado teor de ácidos gordos livres presentes em matérias-primas como as gorduras animais e os óleos vegetais usados pode ser eficientemente levada a cabo pela tecnologia D, sem limitações no que diz respeito à acidez à entrada do processo, como as que se verificam na tecnologia C.

### ***Tecnologias em segunda mão***

Numa tentativa de minimização dos custos de investimento, foram contactados fornecedores de fábricas e equipamentos em segunda mão. Da pesquisa de mercado, conclui-se que apenas duas tecnologias, das estudadas, existem actualmente (com os contactos existentes e meios utilizados) para aquisição em segunda mão, sendo elas a B e a E.

Após estudo económico, ambas as tecnologias se mostraram economicamente inviáveis dentro do período de vida útil do projecto, visto os valores de investimento indicados serem ainda bastante elevados. Este facto, deve-se em parte ao curto período de laboração das fábricas em causa (dois anos), à inexistência de qualquer tipo de negociação para redução do preço de cotação e a não se encontrarem facilmente no mercado de segunda mão. O Anexo A8 apresenta os resultados da análise económica relativos às duas tecnologias em segunda mão consideradas.

Em suma, a aposta nos biocombustíveis deve ser reforçada, nomeadamente, ao nível do uso de resíduos valorizáveis, como os óleos alimentares usados, a gordura animal ou a biomassa, como novas matérias-primas para a produção destes combustíveis, vulgarmente, intitulados “amigos do ambiente”.

O biodiesel produzido a partir de matérias-primas residuais afigura-se como um combustível promissor pelos benefícios que apresenta a nível ambiental, económico e social. Em primeiro lugar pela efectiva redução de emissões de gases com efeito de estufa e, consequentemente, dos níveis de poluição atmosférica; em segundo, como fonte estratégica de energia renovável alternativa ao gasóleo, contribuindo para a diminuição da dependência petrolífera das economias nacionais.

Os processos convencionais de 1ª geração devem ser melhorados através de modificações processuais que levem à redução dos custos de produção do biocombustível e, por conseguinte, do preço final, bem como à utilização de matérias-primas de baixo custo. Essencialmente, a partir de 2017, estará aberto um universo de oportunidades para a produção de 2ª e 3ª gerações de biocombustíveis, com a utilização de matérias-primas alternativas e sustentáveis.

## 8. Trabalho Futuro

Por forma a completar o estudo do aumento de capacidade da Unidade de Neutralização e Desgomagem da IBEROL seria importante efectuar novas experiências de neutralização e desgomagem, no sentido de avaliar a viabilidade de neutralizar 100% de UCOs.

Após selecção e aprovação da proposta, será necessário proceder a um estudo do melhor local para instalação do novo pré-tratamento. Os principais pontos a ter em atenção são: a área disponível, assegurando o cumprimento de todos os parâmetros de segurança inerentes a uma instalação fabril, e as condições da infraestrutura, pois poderá ser necessário fazer adaptações ou mesmo substituições à estrutura actual. Dentro do mesmo âmbito, outro dos trabalhos a que deve ser dada continuidade diz respeito à procura de oportunidades de mercado para tecnologias em segunda mão, por forma a diminuir o investimento e tornar o projecto mais atractivo. Uma vez encontrada a tecnologia com melhor custo de investimento, deve ser efectuado um *sourcing* da mesma junto de diversos fornecedores que possam garantir que todos os critérios técnicos são já conhecidos ou se terão ainda de ser alvo de análise.

Numa fase posterior, uma vez implementada a tecnologia, é necessário assegurar o fornecimento de matérias-primas residuais, de modo a garantir que são atingidos todos os objectivos em termos de produção, bem como o escoamento do produto final no mercado.

## 9. Referências Bibliográficas

- [1] “BP Statistical Review of World Energy”, Junho 2014, retirado de <http://www.bp.com/statisticalreview>, em Setembro de 2014.
- [2] “Biodiesel: 2014 World Market Outlook and Forecast up to 2018”; Merchant research and consulting ltd, retirado de <http://mcgroup.co.uk> e acedido em Setembro 2014.
- [3] Pinto, M.; Global Biofuels Outlook: World biofuels market, Apresentação da HartEnergy, 2011.
- [4] *Associação Portuguesa de Produtores de Biocombustíveis*, retirado de <http://www.appb.pt> e consultado em Setembro 2014.
- [5] “Os biocombustíveis em Portugal”, retirado de [www.portal-energia.com/os-biocombustiveis-em-portugal/](http://www.portal-energia.com/os-biocombustiveis-em-portugal/) e acedido em Setembro de 2014.
- [6] “Renováveis”, Direcção Geral de Energia e Geologia, Julho 2014.
- [7] Fernando Bianch-de-Aguiar e Hugo Pereira; “Biocombustíveis em Portugal que futuro?”, LNEG, 2010.
- [8] Rosário, A., Amaral, L.; Auditoria à produção e incorporação de biocombustíveis, Relatório de auditoria nº 23/14-2.ª Secção, Tribunal de contas, 2014.
- [9] Directiva 2009/28/CE do Parlamento europeu e do conselho de 23 de Abril de 2009, relativo à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis, Jornal oficial da União Europeia, p. 16-62.
- [10] Decreto-Lei n.º 117/2010 de 25 de Outubro, retirado de <http://www.lneg.pt> e consultado em Novembro 2014.
- [11] Gírio, F.; “Biofuels Sustainability Criteria & Certification Scheme”, LNEG, 2011.
- [12] <http://www.lneg.pt/iedt/unidades/4/paginas/97>, consultado em Novembro 2014.
- [13] Sustainable feedstocks for advanced biofuels production in Europe, retirado de <http://www.biofuelstp.eu/feedstocks.html> em Novembro 2014.
- [14] Johnson, F. X.; Virgin, I.; Future Trends in Biomass Resources for Food and Fuel, Zed Books, 2010.
- [15] Rosillo-calle, F.; Johnson, F. X.; Food versus Fuel: an Informed Introduction to Biofuels, Zed Books, 2010, p. 178-179.
- [16] Buschle, D ; Hirsbrunner, S. ; Kaddous, C.; European Energy Law/ Droit Européen de l’Énergie, Helbing Lichtenhahn, 2011, p. 195.

- [17] IBEROL, S.A.; Manual da Gestão da Qualidade e Ambiente, Documento Interno, 2004.
- [18] Gnanaprakasam, A., Sivakumar, V.M., Surendhar, A., Thirumarimurugan, M. and Kannadasan, T.; Recent Strategy of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil and Process Influencing Parameters: A Review, *Journal of Energy*, 2013.
- [19] Canakci, M. and Sanli, H.; Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 2008, p. 431-441.
- [20] Knothe, G., VanGerpen, J., Krahl, J.; *The Biodiesel Handbook*; AOCS Press, 2005.
- [21] Drapcho, C.M., N.P. Nhuan, and T.H. Walker, *Biofuels engineering - Process Technology*. 2008.
- [22] Gerpen, J. V., Shanks, B., Pruszko, R., Clements, D., Knothe, G.; Biodiesel production technology, 2004. Disponível em [www.nrel.gov](http://www.nrel.gov) e acessado em Dezembro de 2014.
- [23] Norma Portuguesa EN 14214:2014; Produtos petrolíferos líquidos: Ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) para motores diesel e para aquecimento, IPQ, 2014.
- [24] Chai, M., Tu, Q., Lu, M. and Yang, Y.J.; Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production from laboratory to industry, *Fuel Processing technology*, 2014, p. 106-113.
- [25] “A produção de oleaginosas em Portugal”; Espírito Santo Research, 2013.
- [26] Machado, A.; Implementação de um Método para a Determinação de Hidrocarbonetos Alifáticos Saturados em Óleo de Girassol por Cromatografia Gasosa; Dissertação de Mestrado, 2011.
- [27] Agência Embrapa de informação tecnológica, <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/> e consultado em Janeiro de 2015.
- [28] Regulamento (CE) nº 1774/2002 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 3 de Outubro, *Jornal Oficial das Comunidades Europeias*, 2002.
- [29] *Industry guide on edible co-products and animal by-products*, retirado de <http://www.food.gov.uk/> e consultado em Março de 2015.
- [30] Bhatti, H.N.; Hanif, M.A.; Qasim, M.; Rehman, A; *Biodiesel production from waste tallow*, *Fuel*, p. 2961-2966 , 2008.
- [31] Moreira, A.; Produção de biodiesel a partir de gordura de frango; Tese de Mestrado, FEUP, 2009.
- [32] Iqbal et al; *Feedstock quality issues for biodiesel production*, 2011. Retirado de <http://www.LSUAgCenter.com>.



- [33] Hans-Jurgen, P.; *Separating polyolefins from waste edible oils or fats to produce biodiesel*, Patente DE 102011055559 A1, 2013.
- [34] Gerpen, J.; *Animal fats for biodiesel production*, 2014. Retirado de <http://www.extension.org/pages/30256/animal-fats-for-biodiesel-production>
- [35] Refaat, A.A.; Different techniques for the production of biodiesel from waste vegetable oil, *Int. J. Environ. Sci.Tech.*, 7 (1), 2010, p.183-213.
- [36] Retirado de <http://www.oleotorres.pt/index.php/empresa/processo-de-tratamento> e consultado em Março de 2015.
- [37] Canakci, M. and Sanli, H.; Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 2008. 35(5): p. 431-441.
- [38] Flach, B., Bendz, K. and Lieberz, S.; *EU Biofuels Annual 2014*.
- [39] Produção de biocombustíveis por (trans)esterificação e hidrogenação de resíduos com elevado teor de ácidos gordos livres – BIOFFA, Apresentação LNEG, 2015.
- [40] Sanford, S.D., et al; "Feedstock and Biodiesel Characteristics Report," Renewable Energy Group, Inc., 2009.
- [41] Fang, Z.; *Pretreatment Techniques for Biofuels and Biorefineries*, Springer, 2013, p.417-432.
- [42] <http://www.technocheminc.com/biodiesel-plants.htm>, acedido em Setembro de 2014.
- [43] Drapcho, C., Nhuan, N., Walker, T.; "Biofuels Engineering Process Technology", 2008, p.208.
- [44] Sheeham et al.; *An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles*, National Renewable Energy Laboratory, 1998.
- [45] Sani et al.; *Biodiesel Feedstocks and Production Technologies: Successes, Challenges and prospects*, InTech, 2013, p. 93.
- [46] <http://www.fediol.be>, acedido em Setembro de 2014.
- [47] Dorsa, R.; *Tecnologia de Óleos Vegetais*; Ideal, 2004, p.233.
- [48] Oliveira, S.; *Estudo das unidades de desgomagem e neutralização*; Dissertação de Mestrado, 2012.
- [49] Felizardo, P., Machado, J., Vergueiro, D., Neiva, J., Gomes, J., Bordado, J.M.; Study on the glycerolysis reaction of high free fatty acid oils for use as biodiesel feedstock; *Fuel Processing Technology*, 2011, 92: p.1225-1229.

- [50] “Pretreatment of oils and fats for biodiesel production with GEA Westfalia Separator”, Brochura da GEA Westfalia retirada de <http://westfalia-separator.com/> em Setembro de 2014.
- [51] Aranda, D. et al.; Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids, *Catalysis Letters*, 2008, p. 20-25.
- [52] <http://www.methes.com/pretreatment/>, acedido em Setembro 2014.
- [53] Helwani, Z., et al.; Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review, *Applied Catalysis A: General*, 2009, p. 1-10.
- [54] Zabeti, M., W.M.A. Wan Daud, and Aroua, M.K.; Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review, *Fuel Processing Technology*, 2009, p. 770-777.
- [55] Arumugam, S., et al.; Catalytic Applications in the Production of Biodiesel from Vegetable Oils, *ChemSusChem*, 2009, p. 278-300.
- [56] “Esterificação contínua de ácidos graxos livres”, Brochura da Bayer Technology Services, 2010.
- [57] <http://www.srsbiodiesel.com/technologies/esterification/solid-catalyst-esterification/>, consultado em Outubro 2014.
- [58] “Precoat filtration with cellulose fibres”, Apresentação da CFF. Retirado de <http://www.cff.de/en/Applications/Filtration> e consultado em Fevereiro de 2015.
- [59] Luque, R.; Handbook of Biofuels Production: Processes and Technologies, Woodhead publishing, 2011, p.120-122.
- [60] Oliveira, S.; Estudo das unidades de desgomagem e neutralização; Dissertação para obtenção do grau de mestre em engenharia química, Instituto Superior Técnico, 2012.
- [61] <http://www.segurancaonline.com/gca/?id=920>, consultado em Março de 2015.
- [62] <http://www.pordata.pt>, consultado em Fevereiro de 2015.
- [63] Acetatos de análise de projectos de investimento, IST, 2010.
- [64] Vieira, R., Carvalho, H. and V.C. Machado, *Sebenta de Engenharia Económica*, Monte de Caparica, Almada: Departamento de Engenharia Mecânica e Industrial - FCT/UNL, 2009.
- [65] Neto, J.; *Elaboração e Avaliação de Projectos de Investimento*, Elsevier, 2009.
- [66] <http://www.iapmei.pt>, consultado em Fevereiro de 2015.